MIKROCHIMICA ACTA

HERAUSGEGEBEN VON / EDITORIAL BOARD / PUBLIÉ PAR

A. A. BENEDETTI-PICHLER - New York · G. BLIX - Uppsala
C. DUVAL - Paris · F. FEIGL - Rio de Janeiro · J. HEYROVSKÝ - Praha
P. L. KIRK - Berkeley · H. LIEB - Graz · R. STREBINGER - Wien
C. L. WILSON - Belfast · M. K. ZACHERL - Wien

MITHERAUSGEBER / ASSISTANT EDITORS / RÉDACTEURS ADJOINTS

E. ABRAHAMCZIK - Ludwigshafen/Rhein · H. K. ALBER - Philadelphia
R. BELCHER - Birmingham · N. D. CHERONIS - New York
F. HECHT - Wien · W. KIRSTEN - Uppsala · A. LACOURT - Bruxelles
W. C. McCRONE - Chicago · A. L. THOMPSON - Montreal
PH. W. WEST - Baton Rouge · M. L. WILLARD - State College

SCHRIFTLEITUNG / EDITORIAL OFFICE / RÉDACTEUR EN CHEF

M. K. ZACHERL - Wien

1960
DRITTES HEFT
MIT 55 TEXTABBILDUNGEN
ABGESCHLOSSEN AM 26. APRIL 1960

RESEARCH LABORATORY LIBRARY
AEI (RUGBY) LTD.,
RUGBY.

WIEN
SPRINGER-VERLAG
1960

Mikrochim. Acta

Die Zeitschrift

„Mikrochimica Acta"

erscheint ab 1957 zu einem festen Jahresbezugspreis. Im Jahre 1960 wird ein Band von etwa 1000 Seiten Umfang zum Jahresbezugspreis von S 732.–, DM 122.–, sfr. 124.90, $ 29.–, £ 10/7/6 erscheinen. Der Band setzt sich aus 6 Heften zusammen, die in Abständen von etwa 2 Monaten herausgegeben werden.

Zur Veröffentlichung gelangen Originalarbeiten aus dem Gebiet der allgemeinen und angewandten Mikrochemie in deutscher, englischer und französischer Sprache, wenn sie nicht mehr als $1^1/_2$ Druckbogen umfassen. Die Reihenfolge der Veröffentlichung richtet sich im allgemeinen nach dem Datum des Eingangs der Manuskripte bei der Redaktion.

Für die Zeitschrift bestimmte Manuskripte aus USA. und Canada sind zu senden an:
Editor of „Mikrochimica Acta", Department of Chemistry, Queens College, Flushing, N. Y., USA. (Dr. A. A. Benedetti-Pichler)

Sonstige Manuskripte in englischer Sprache sind zu senden an:
Prof. C. L. Wilson, Department of Chemistry, The Queen's University, Belfast

Manuskripte in französischer Sprache sind zu senden an:
Prof. Clément Duval, Laboratoire de Recherches micro-analytiques de l'E. N. S. C. P., 11, rue Pierre Curie, Paris, 5

Manuskripte in deutscher Sprache sind zu senden an:
Prof. Dr. M. K. Zacherl, Wien, I., Mölkerbastei 5

Geschäftliche Mitteilungen sind zu richten an:
Springer-Verlag, Wien, I., Mölkerbastei 5
Fernsprecher: 63 96 14 Serie, Telegrammadresse: Springerbuch Wien

Grundsätzlich werden nur Arbeiten angenommen, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind; der Autor verpflichtet sich, diese auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen. Mit der Annahme und Veröffentlichung des Manuskriptes geht das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder auf den Verlag über. Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme u. ä. von Heften der Zeitschrift, einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

1960 **Inhaltsverzeichnis** 3. Heft

Seite

Antoszewski, R., and **J. S. Knypl.** A Chemichromatographic Micromethod of Determining Phosphorus 325

Fukushima, Shouzow. Mechanism and Elimination of Interferences in Flame Photometry. II 332

Püschel, R. Zur photometrischen Bestimmung von Cer mit Brenzcatechin-3,5-disulfonsaurem Natrium (Tiron) 344

Püschel, R. Über die Verwendung metallspezifischer Indikatoren bei Fällungstitrationen. VII. Eine neue direkte Schnellbestimmung von Mikrogrammengen Orthophosphat 352

Salovius, Birgit, V. P. Hirsjärvi und **Maija Uosukainen.** Über die maßanalytische Bestimmung kleiner Eisenmengen. II 357

Hayes, O. B. Studies in Qualitative Inorganic Analysis. XV 366

Buděšinský, B., und **J. Körbl.** Beitrag zur Mikroalkoxylbestimmung ... 369

Pfeifer, V., und **F. Hecht.** Ein Beitrag zur Extraktion des Urans 378

Giesselmann, G., und **Ilse Hagedorn.** Mikroanalytische Bestimmung von Chlor (Brom) und Schwefel in organischen Verbindungen in einer Einwaage 390

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

Department of Plant Physiology, University of Lódź, Poland

A Chemichromatographic Micromethod of Determining Phosphorus

By

R. Antoszewski and **J. S. Knypl**

With 7 Figures

(Received July 10, 1959)

Analysis by means of impregnated chromatographic paper is becoming more and more frequently applied to microanalysis, owing to its extraordinary simplicity and cheapness, the speed with which it is made, and the considerable exactness of its results[1–4].

In a previous paper the authors described a simple and sensitive method for qualitative detection of phosphates on paper impregnated with quinoline molybdate (quantities in the range of $1.5 \cdot 10^{-9}$ g P)[5]. This paper deals with the quantitative determination of microgram quantities of mineral phosphorus by means of impregnation.

In principle the method is based on the volumetric determination of phosphates worked out by *H. N. Wilson*[6] and modified by impregnation[5]. It consists in measuring the size of spots on paper impregnated with quinoline molybdate and plotted with a solution of phosphates after the spot is made visible by means of ultraviolet or colour development.

Method

a) Preparation of Paper

Chromatographic paper Whatman No. 2 is impregnated with a 15% water solution of ammonium molybdate $[(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4\,H_2O]$ by immersion. The superfluous liquid is pressed out of the paper with a photographic roller on a glass plate and the paper is dried hanging. When dry it is passed through a 4% solution of quinoline in 0.6 *N* hydrochloric acid (quinoline hydrochloride). White quinoline molybdate is thus precipitated on the paper. The superfluous liquid is removed by pressing common filter paper (which should not contain phosphates)

against the impregnated paper. The paper is then washed three times in distilled water (the superfluous water being removed by means of the photographic roller or blotting paper) and dried as before. Prepared in this way, the paper is durable and does not change for several months in darkness. Good results are also obtained on other papers (Whatman No. 4, No. 1, Whatman filter paper soft, Polish filter paper etc.), all impregnated in this way.

b) The Analysis

The test phosphate solutions are acidulated with sulphuric acid (the final concentration amounting to 0.6—1.25%) and are plotted on the impregnated paper by means of the device shown in Fig. 1.

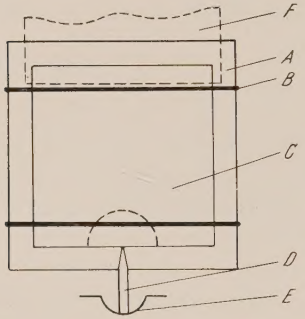


Fig. 1. Device for quantitative microdetermination of phosphorus
A glass plates, *B* elastic, *C* impregnated paper, *D* junction tongue, *E* container, *F* blotting paper

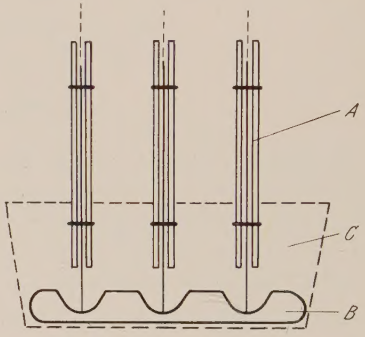


Fig. 2. Set of devices
A whole as in fig. 1, *B* pH-plate, *C* cuvette

This consists of two glass plates (5 cm × 5 cm) (*A*) joined with elastic (*B*) or with Hoffman clamps with felt pads. The impregnated paper (4 cm × 4 cm) (*C*) is placed between the plates. The test liquid, in quantities in the range of from 0.01 ml to 0.5 ml or larger is introduced into the container (*E*) placed under the lower edge of the plates. The impregnated paper is brought into contact with the test solution by means of a tongue (*D*) cut out of unimpregnated paper of the same quality. When making many analyses it is convenient to set up a series of sets for the analysis as shown in Fig. 2.

When the whole test sample has passed through the linking paper into the impregnated paper, 0.1 ml of 0.6% sulphuric acid is introduced into the container (*E*) to wash the container and the paper link and to spread the spot.

The best reproducibility is obtained when the concentration of sulphuric acid in the control series and in the test series is the same.

The same is true of the concentration of the acid washing the whole after the analysis has been made, of the quality of the paper from which the paper link has been prepared, its shape, width and length (the linking tongue used in the experiments here described was 1.5 mm × 40 mm with a pointed end turned towards the impregnated paper). The quantity of the liquid and the level of the meniscus should be the same in all the samples. As the size of spots is influenced by the temperature at which the process is being carried out, it is advisable to place the plates with the samples in a thermostat or at least to eliminate one-sided heating (burners, electric bulbs etc.).

c) Calculation of Results

The yellow quinoline phosphomolybdate obtained on the paper contrasts only slightly with its white background and an exact delimitation of the area of the spot is difficult. To make the complex visible it is advised to spray the dried paper with a developer made of 0.7 g metol, 25.5 g sodium sulphite, 2.7 g hydroquinone, 12.5 g sodium carbonate and made up to 1 l with water.

This is a modified photographic developer (Ilford 1 D 2) which makes the spot blue. The paper ought not be sprayed too lavishly because the blue colour dissolves in a larger quantity of the developer than that required.

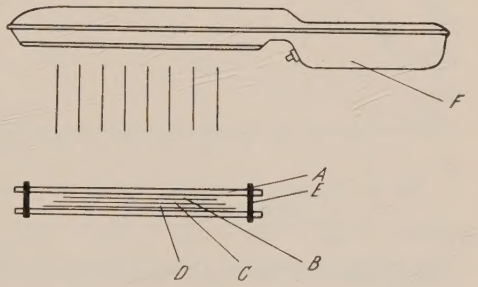


Fig. 3. Device for copying spots
A plates, *B* impregnated paper with spot, *C* transparent millimeter scale, *D* photomaterial, *E* elastic, *F* lamp (UV or light)

After a suitable contrast has been obtained the area can be measured with a planimeter[7], or by copying it on millimetre paper and then by adding up the squares[8] covering the area or by weighing[9].

Much more convenient and exact (because free from individual mistakes) is a method consisting in contact copying the spots in ultraviolet light against a background of millimetre net.

In order to do that the paper with the spot is placed between two plates (*A*) of which the upper one must be made from a material through which the ultraviolet beam of the spectrum can pass—i. e. quartz. The transparent millimetre scale and the photographic papers are placed under the paper carrying the spot and fixed with elastic (Cl paper "Foton" C 26° 111 C has been actually used). The whole is lit with a steady beam of ultraviolet (Minerallight lamp with SL 2537 filter was used). See Fig. 3.

The spot copied in this way can be easily and exactly measured. At the same time maximum reproducibility of computation has been obtained. The distance from the lamp, the quality of the photographic paper, the time of exposure and development must be carefully standardised in each series.

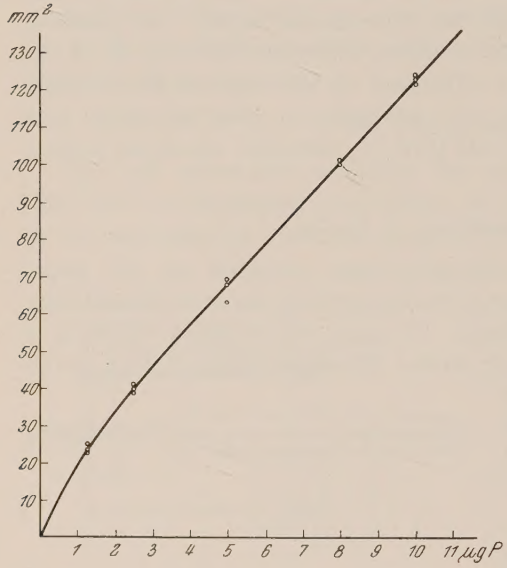


Fig. 4. Relation between the size of spots and phosphorus content

The results obtained in the control series serve for the construction of a standard curve (horizontal axis—quantity in μg, vertical axis—area of the spot in mm²). The areas of the spots obtained for analysed liquids are plotted on the diagram and then read.

Results

As follows from Fig. 4 and Fig. 5 the size of the spots is proportional to the quantity of the phosphate transferred by the liquid in the range examined from 1.25 μg to 10 μg of phosphorus in the sample.

The control series was analysed at a fixed temperature of 21° C; the volume and the concentration of sulphuric acid (0.1 ml 1.25% H_2SO_4) were the same in each case. The spots were washed with 0.1 ml 1.25% sulphuric acid.

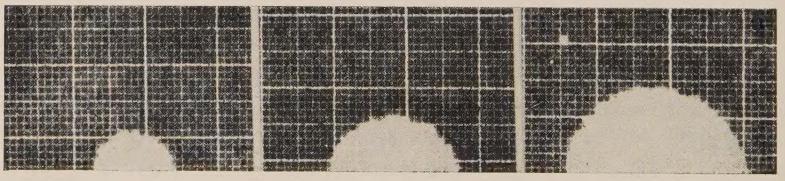


Fig. 5. Examples of spots

The area of the spots for the same amount of phosphorus has been, on the whole, the same. Deviation from the average does not exceed 4% (see Table I).

Table I. Deviation of Results

Weight taken μg	Surface of spots in mm²						Highest deviation %
	1	2	3	4	5	Average	
5.0	46	45	47	45	46	46.8	+ 2.6
2.5	28	27	28	26	29	27.6	— 4.5

The accuracy of the results of the analysis has been presented in Table II.

Owing to possible influence on the size of the spots of secondary factors (changing temperature, effusions on the glass due to capillary action of the set, uneven impregnation of the paper etc.) it is advisable to set up three parallel samples and to plot the average area of the three spots on the standard diagram.

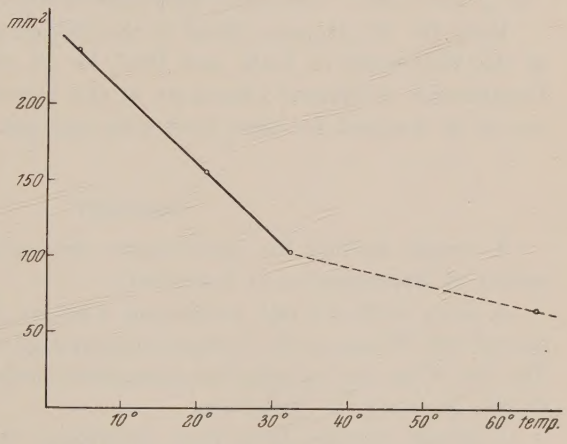


Fig. 6. Relation between temperature and size of spots

Conclusion

Initial research has shown that the size of the spots definitely depends on the temperature at which the process takes place. The difference for equal quantities of phosphorus analysed at different temperatures is to be found in Fig. 6.

Change in the concentration of sulphuric acid in the analysed sample also results in change in the size of the spots, as is shown in Fig. 7.

Table II. Microdetermination of Phosphorus

Phosphorus in μg		Deviation %
Theoretical	Found	
10	9.8	— 2
10	10.1	+ 1
8	8.2	+ 2.5
8	8.0	0
5	5.0	0

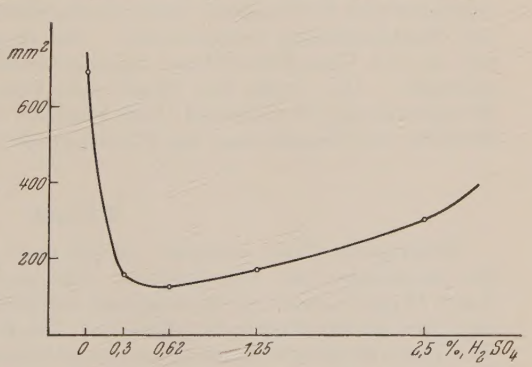


Fig. 7. Relation between sulphuric acid concentration and size of spots

As follows from the diagram, the spot is smallest at a concentration of from 0.6% to 2.5% H_2SO_4 in the samples. This range has been found to be optimum. In a neutral solution the spot tends to spread. On the other hand, a greater concentration of the acid washes out the impregnating material.

The quantitive method for determining phosphorus in a biological material and the determination of silicon, arsenic, and germanium by means of the impregnation method are being worked out.

Acknowledgement

Prof. Dr. *W. Moycho*, Head of the Department of Plant Physiology at the University of Lódź, and Prof. Dr. *A. Lewandowski*, Head of the Department of General Chemistry at the University of Poznań, Poland, are to be thanked for their kind help and criticism of the work.

Summary

A simple method for quantitative determination of phosphates by means of impregnation is described.

A drop (0.05–0.5 ml) containing 1 μg to 10 μg P as phosphate is passed into Whatman No. 2 paper impregnated with quinoline molybdate. The size of the spot of quinoline phosphomolybdate formed is proportional to the quantity of phosphate.

A simple method (free from individual error) for determining the area of spots is described.

Zusammenfassung

Eine einfache Methode zur quantitativen Phosphatbestimmung mit Hilfe imprägnierten Filterpapiers wurde beschrieben. Ein Tropfen (0,05 bis 0,5 ml) der Phosphatlösung (entsprechend 1 bis 10 μg P) wird in geeigneter Weise auf ein mit Chinolinmolybdat imprägniertes Papier (Whatman Nr. 2) aufgebracht. Die Größe des Flecks von Chinolinphosphormolybdat ist der Phosphatmenge proportional. Eine einfache (von individuellen Fehlern freie) Methode zur Bestimmung der Fleckengröße wurde beschrieben.

Résumé

Description d'une méthode simple pour la détermination quantitative des phosphates par imprégnation. Une goutte (0,05 à 0,5 ml) contenant 1 μg à 10 μg P sous forme de phosphate est déposée sur un papier Whatman n° 2 imprégné de molybdate de quinoléine. Les dimensions du spot du phosphomolybdate de quinoléine formé sont proportionnelles à la quantité de phosphate. Description d'une méthode de détermination de l'aire des spots (exempte d'erreur subjective).

Literature

[1] *A. Lewandowski* and *W. Kielczewski*, Roczniki Chem. **28**, 285 (1954).
[2] *A. Lewandowski* and *W. Kielczewski*, Roczniki Chem. **30**, 275 (1956).
[3] *F. Bukatsch* and *G. Wildner*, Fyton **7**, 37 (1957).
[4] *R. Antoszewski* and *Ł. T. Antoszewska*, Analyt. Chim. Acta **20**, 595 (1959).
[5] *R. Antoszewski* and *J. S. Knypl*, Chemia Analityczna (in the press).
[6] *H. N. Wilson*, Analyst **76**, 65 (1951).
[7] *H. F. Linskens*, Papierchromatographie in der Botanik. Berlin-Heidelberg-Göttingen: Springer-Verlag. 1955. p. 51.
[8] *J. Opieńska-Blauth* et al., Chromatografia, Warszawa, P. W. N., 1957, p. 723.
[9] *R. J. Block*, *E. L. Durrum*, and *G. Zweig*, A Manual of Paper Chromatography and Paper Electrophoresis. New York: Academic Press. 1955. p. 56.

Faculty of Science, Osaka University, Nakanoshima, Osaka, Japan

Mechanism and Elimination of Interferences in Flame Photometry

II. Ionization and Mutual Interference of Alkali Elements*

By

Shouzow Fukushima

With 17 Figures

(Received November 4, 1959)

Introduction

Elimination of interferences in flame photometric measurement must be one of the most important studies in this field. Analysis of the mechanism of an interference phenomenon can naturally provide a clue to the method of eliminating it. In the preceding paper[1], using this approach, the author has developed new experimental methods, "the separate atomization method" and "the location dependence method", for analyzing the multiplicative interferences in flame photometry, and by using them the well-known interferences of aluminium, borate, phosphate and sulphate with the radiations of the alkaline earths have been successfully analyzed and very important hints for eliminating the interferences have been given.

In the present paper, another prominent group of interferences among the alkali elements themselves has been dealt with, especially in connection with the ionization of alkali elements in a hot flame.

Dealing with the same problems *Pungor* et al.[2] made an analysis and have shown that the interference can be eliminated by lowering the flame temperature below 1000° C.

In the present work the interferences have been analysed when potassium is the concomitant element and lithium, sodium, rubidium and caesium are the specified elements.

---

* This work was presented before Twelfth Annual Meeting of the Chemical Society of Japan, at Kyoto University, April, 1959.

Experimental Conditions

The apparatus and the working conditions for the flame photometric measurements such as atomizer, burner, optical system, electrical conditions employed, were the same as those described in the preceding paper. The wavelengths for the measurements are given in Table I.

Table I. Wavelengths of measurements

Element	Wavelength (nm)
Li	671
Na	589
K	768
Rb	780
Cs	848

The measured intensity has been expressed in percentage where 100% is defined at each location as the intensity with the solution containing the specified substance only.

The temperature at each location in the flame was measured by the ordinary line-reversal principle using the 589 nm Na resonance line. The continuous radiation source was a tungsten filament lamp, the brightness temperature of which was calibrated against heating current by an optical pyrometer. Atomized NaCl solution was fed into the flame. The first image of the tungsten filament was formed at the specified location in the flame, and a superimposed image of the flame and the filament was formed on a sector plate to confine the location of the measurement. The spectrum was photographed by a Shimadzu QF-60 quartz spectrograph. The photographic plates used were of the Process Panchromic type. An appropriate correction was made for the different emissivity of tungsten at the wavelengths of calibration (655 nm) and of measurement (589 nm). But no precise correction has been made for the inhomogeneous emission of the tungsten filament or for the inhomogeneous temperature distribution along a light path in the flame. Therefore the value obtained for temperature has no absolute meaning, but the difference between different locations in the flame has been estimated to be reliable within a range of $\pm 7^\circ$ C.

All measurements were done with solutions of alkali chlorides. All the reagents employed were of "special grade" of JIS. Appropriate amounts of nonhygroscopic chlorides of Na, K, Rb, Cs were weighed and dissolved in volumetric flasks. In the case of the hygroscopic chloride of Li, the weighed carbonate was dissolved in a minimum quantity of hydrochloric acid, and distilled water was added.

Result and Discussion

a) Comparison Between Separate and Mixture Atomizations

According to the theory given in the preceding paper[1], the process which causes an interference should be specified by observing whether the same interference occurs in both separate and mixture

atomizations. If the interference between alkali elements is caused in the process of an ionization equilibrium, the same interference should be observed in the separate atomization as well in the mixture atomization.

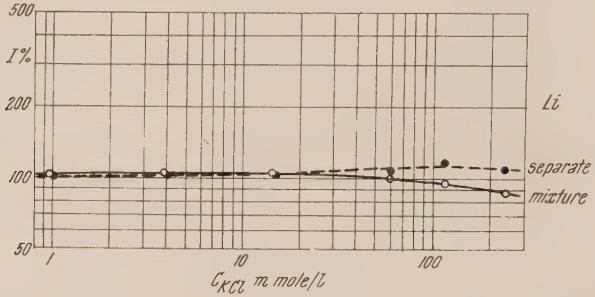


Fig. 1. Interference of KCl with Li; Comparison between mixture- and separate-atomization. (C_{Li} = 8.0 meq/l, λ = 671 nm, h = 50 mm)

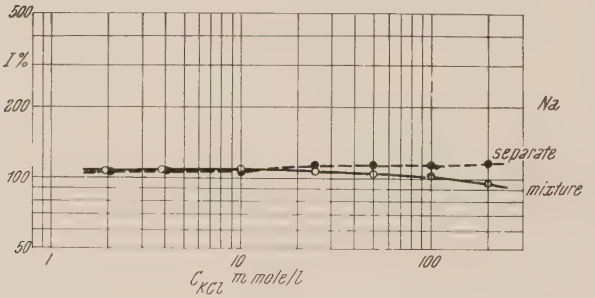


Fig. 2. Interference of KCl with Na; Comparison between mixture- and separate-atomization. (C_{Na} = 8.0 meq/l, λ = 589 nm, h = 50 mm)

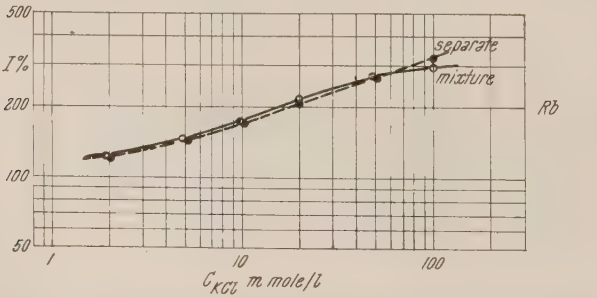


Fig. 3. Interference of KCl with Rb; Comparison between mixture- and separate-atomization. (C_{Rb} = 5.0 meq/l, λ = 780 nm, h = 60 mm)

Intensities "I" with solutions of a constant concentration of each specified element, Li, Na, Rb, and Cs were measured with zero and

several other values of potassium concentration, by both separate and mixture atomization methods. The results are given in Figs. 1–4, where

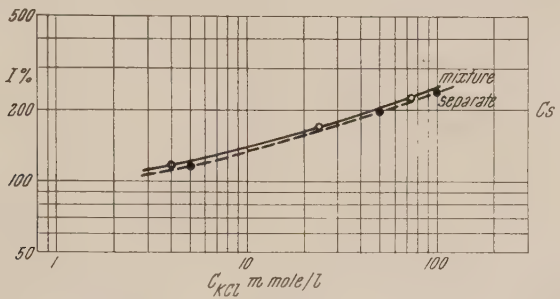


Fig. 4. Interference of KCl with Cs; Comparison between mixture- and separate-atomization. (C_{Cs} = 8.0 meq/l, λ = 848 nm, h = 50 mm)

the black lines are the ordinary mixture atomization and the broken lines the separate atomization. The location of the measurement is expressed by the height "h" from the cone top level and is given in each figure.

The results show a nearly equal and increasing tendency of I with increasing concentration of K with both atomization methods, and this leads to the conclusion that the intensity-increasing effect of K must be attributed to some change either in the chemical equilibrium in the gaseous phase or in the flame temperature.

In the cases of mixture atomization, a small tendency of I to decrease at high K-concentration may be remarked in Figs. 1, 2, and 3, but not in the cases of separate atomization. This can be explained by a decreasing rate of atomization with a concentrated KCl-solution.

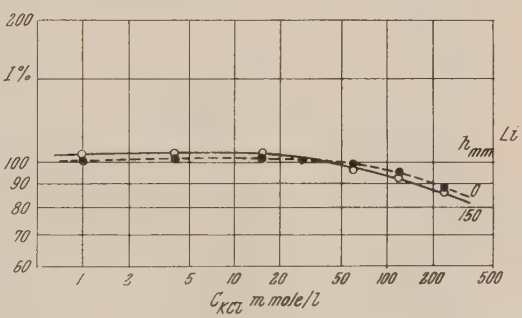


Fig. 5. Interference of KCl with Li; Location dependence with mixture-atomization. (C_{Li} = 8.0 meq/l, λ = 671 nm)

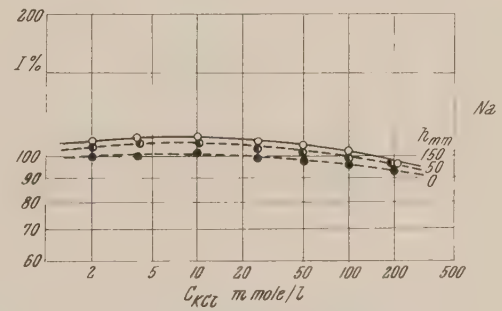


Fig. 6. Interference of KCl with Na; Location dependence with mixture-atomization. (C_{Na} = 8.0 meq/l, λ = 589 nm)

b) Analysis by Location Depèndence Method

The variation of intensity I with constant concentration of the specified element but various concentration of K was observed at various

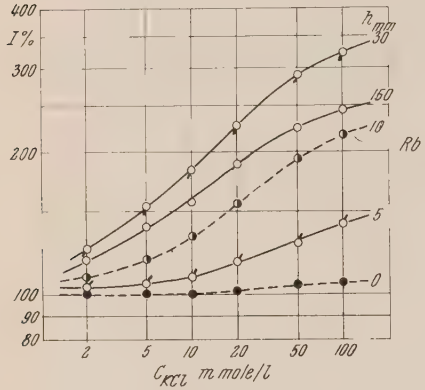


Fig. 7. Interference of KCl with Rb; Location dependence with mixture-atomization (C_{Rb} = 5.0 meq/l, λ = 780 nm)

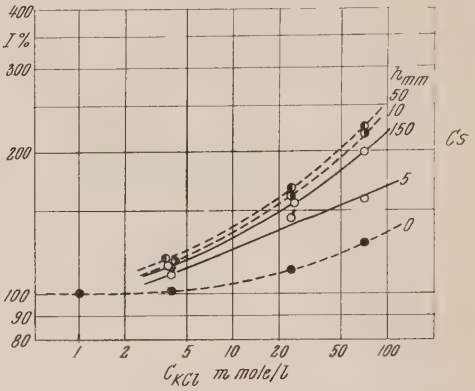


Fig. 8. Interference of KCl with Cs; Location dependence with mixture-atomization (C_{Cs} = 8.0 meq/l, λ = 848 nm)

heights h, and the results are given in Figs. 5–8. It is very interesting that the magnitude of the interference varies greatly with h. The character of its location dependence may be seen very clearly in Fig. 9, where

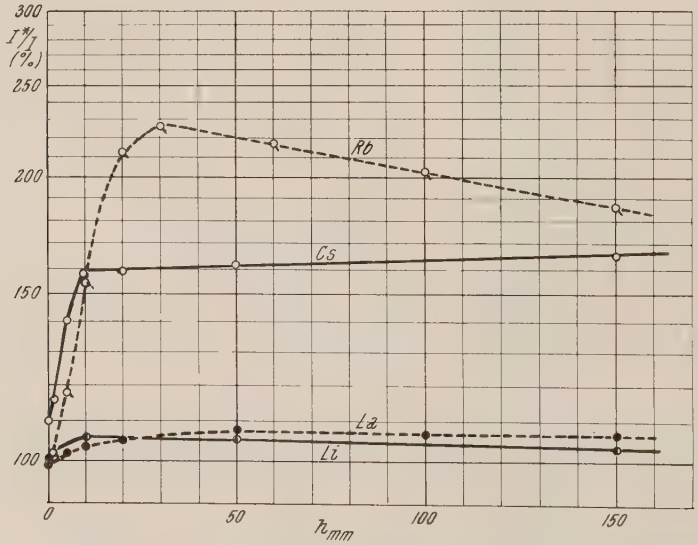


Fig. 9. Location dependence of the interference of 20 mmole KCl/l with other alkali elements

the relative intensities of the solution containing a specified element and 20 mmole/l of K are plotted against h values as abscissa. Here it is important to note that the interference of K becomes smaller very rapidly with decreasing values of h, and in the cases of Li, Na, and Rb, the interference can be no longer seen at $h = 0$. This phenomenon will be discussed again later in connection with the location dependence of the degree of the ionization of the alkali elements.

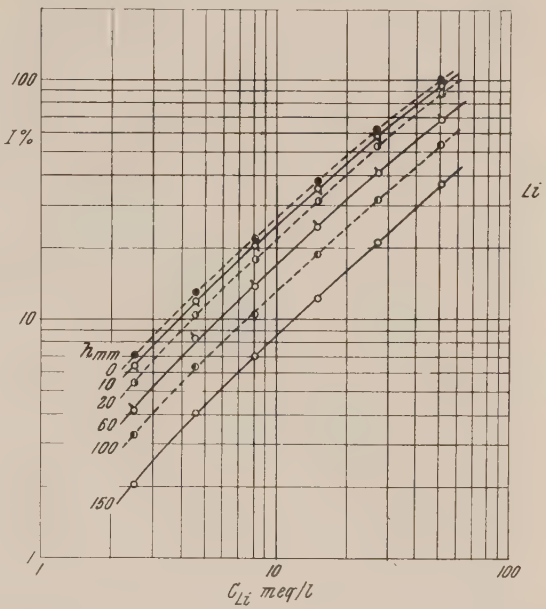


Fig. 10. Location dependence of the specified C—I curve of Li

c) Location Dependence of Specified C–I Curve

In this section the very suggestive location dependence of the specified C–I curves of alkali elements is analysed.

The specified C–I curves of the alkali elements, measured at various locations, are shown in Figs. 10–14 in log-log form. In respect of location dependence, two features of these curves have been observed, that is, intensity variation of a certain concentration of a specified element, and vari-

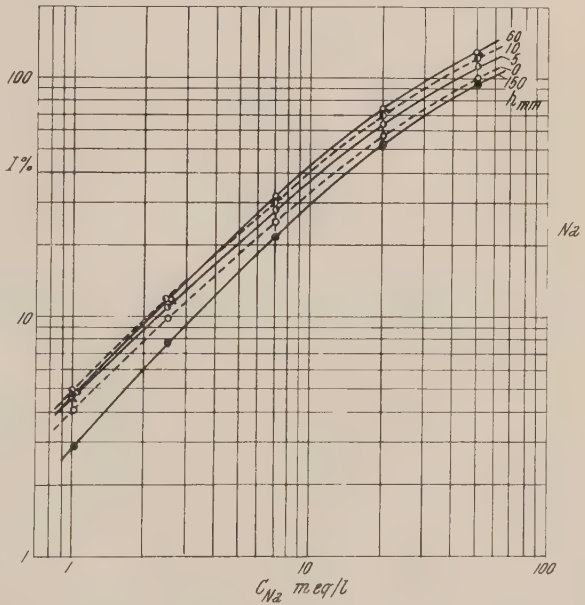


Fig. 11. Location dependence of the specified C—I curve of Na

ation of the shape of $\log C$–$\log I$ curves. In the case of Na, an almost constant shape of the curve is maintained at various values of h, and the intensity variation is also very small. On the other hand, in the cases of Li, K, Rb, and Cs the intensities generally decrease with increasing h. Moreover the degree of this decrease is widely different with different concentrations of the specified element and results in a marked change of the slope of a $\log C$–$\log I$ curve. The variations of the slope of $\log C$–$\log I$ curves are expressed as an explicit function of h in Fig. 15, in which $I\,(C)\,/\,I\,(0.1\,C)$-values are used as some measure of the mean slope of the $\log C$–$\log I$ curves. Here, a significant resemblance between a curve of Fig. 9 and the corresponding one of Fig. 15 may be remarked, and it is worth noting that the small interference at small h in Fig. 9 corresponds to the small $I\,(C)/I\,(0.1\,C)$-value in the same region of h in Fig. 15.

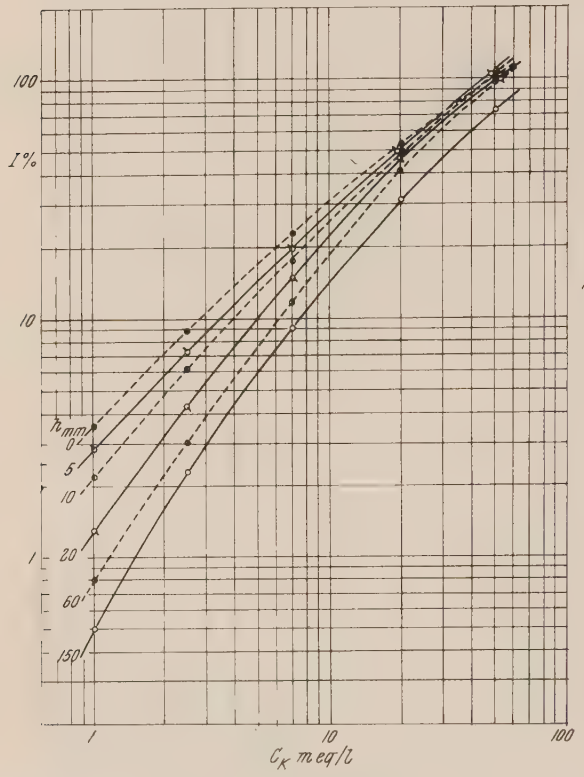


Fig. 12. Location dependence of the specified C—I curve of K

d) Ionization Equilibrium and Slope of Specified log C-log I Curve

Atoms of the alkali elements are ionized in a hot flame:

$$M \rightleftharpoons M^+ + e$$

and according to the treatment of *Saha*, these species must stand in an equilibrium relation:

$$\frac{[M^+]\,[e]}{[M]} = K\,(E_i,\,T)$$

where $[M]$, $[M^+]$ and $[e]$ indicate the partial pressures of the neutral atom, the ion of the element and the liberated electron, K is the equilibrium constant which is a function of the ionization potential, E_i and the flame temperature T. As the spectral lines used for the flame photometric measurement are all radiated from neutral atoms, the intensity I should be proportional to $[M]$. A simple calculation therefore gives the ratio $I(C)/I(0.1\,C)$ as a function of K/P, where P is the total pressure of an element, i. e., the sum of the partial pressures of M and M^+. P should therefore be proportional to C. In Fig. 16 calculated $I(C)/I(0.1\,C)$ values are plotted against K/P values, and it is obvious that for a given P the increasing degree of ionization (larger K) produces the increasing slope of log C–log I curve. In one extreme case where $K \to 0$ (no ionization occuring), $I(C)/I(0.1\,C)$ approaches to the limiting value 10. Fig. 15 may be therefore taken to indicate that there is only small ionization with Li and Na at all values of h. (However, an $I(C)/I(0.1\,C)$ value smaller than 10 cannot be explained by the ionization mechanism.) On the other hand, K, Rb and Cs have very much greater tendency to ionization, but the degree of ionization becomes abnormally small at small h, i. e., at the bottom of the flame.

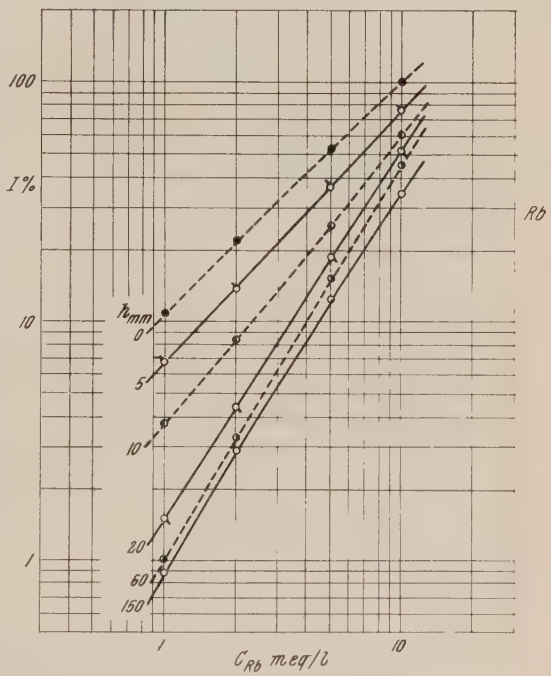


Fig. 13. Location dependence of the specified C—I curve of Rb

It can therefore be concluded from the resemblance between Fig. 9 and Fig. 15 that ionization of alkali atoms and interferences between them become concordantly small at the bottom of the flame and this is strong support for the hypothesis that the mutual interferences between alkali elements may be caused through the ionization mechanism. By the same reasoning, the intensity decrease observed in the location dependence of the specified log C–log I curve with increase of h can be

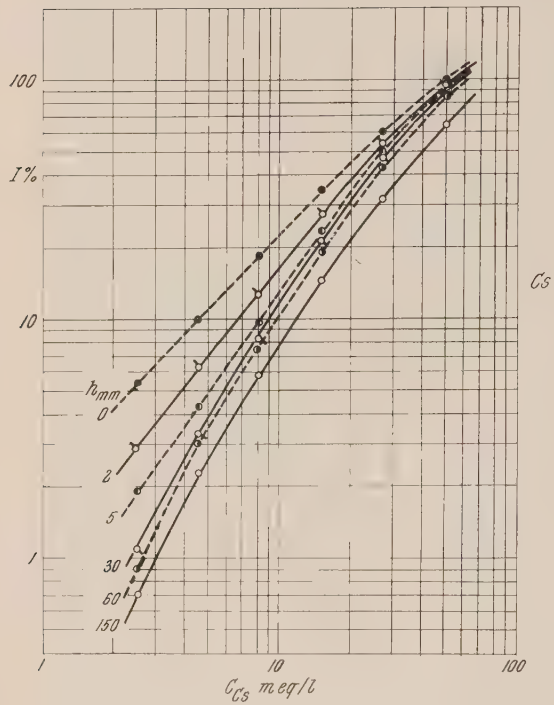


Fig. 14. Location dependence of the specified C—I curve of Cs

regarded as the decrease of the number of neutral atoms by ionization at the higher part of the flame. Thus, the intensity increase with concomitance of K can be explained as increase of the neutral atoms of the specified element which revert from the ionic to the neutral state because of enrichment of electrons from the ionization of K.

Here, the very small degree of ionization at the bottom of the flame, is a very interesting problem, especially, in relation to the temperature near the bottom. Temperature distribution was therefore examined.

e) Location Dependence of Flame Temperature

In Fig. 17 the temperatures measured by the

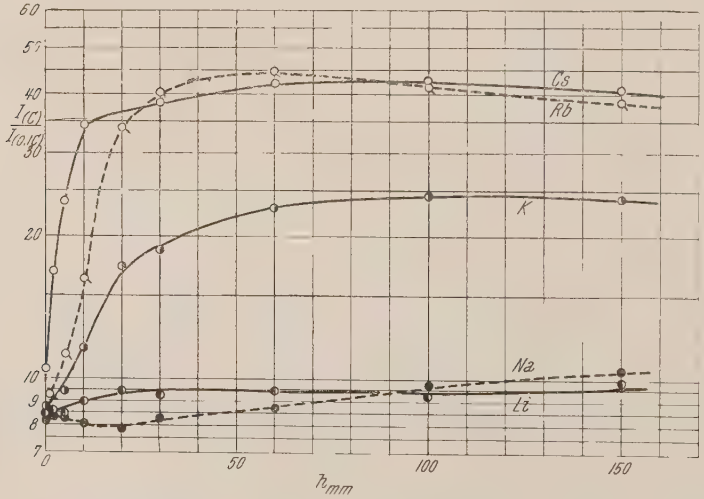


Fig. 15. Location dependence of the slope of the specified log C–log I curves of alkali elements

method already described are shown by the black line. The broken line in the same figure represents a calculated temperature which just corresponds to the slope of the log C–log I curve of potassium at any h valueassuming that *Saha*'s ionization equilibrium is always attained and also that the observed maximum temperature, 2485° K, is just reached at $h = 60$ mm, where the slope of log C–log I curve reaches a maximum value.

It is obvious from the figure that at the bottom of the flame the observed temperature is very much higher than the temperature expected from the observed degree of ionization. In other words, it must be concluded that the ionization of alkali elements

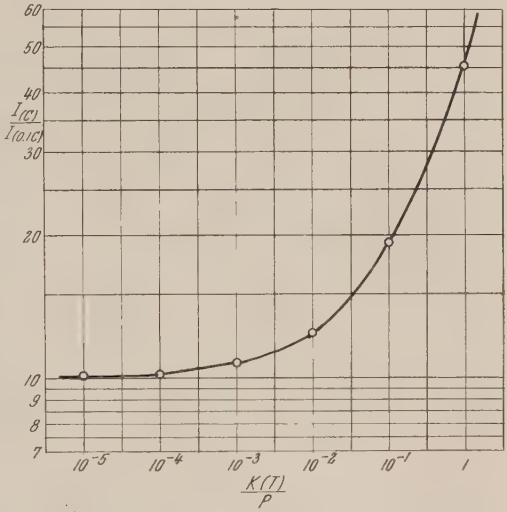


Fig. 16. Ionization equilibrium and the slope of the specified log C—log I curves

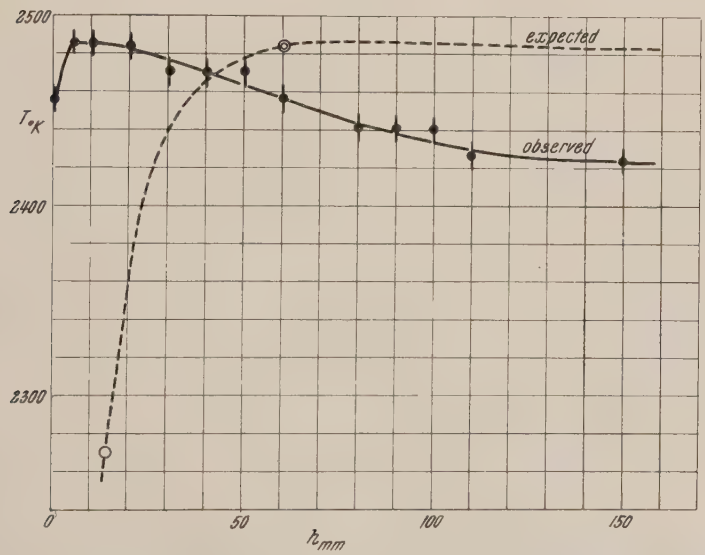


Fig. 17. Location dependence of the flame temperature; Comparison between observed temperature and the one expected from the slope of the specified log C—log I curve of K

is seriously hindered at the bottom of a flame, although the temperature is high enough there. It may be assumed that the ionization rate of alkali elements in the flame is relatively slow and that it takes considerable time to establish the ionization equilibrium.

f) Practical Methods of Eliminating Interference

For practical purposes the results of the above experiments can be directly applied to eliminate the mutual interferences of alkali elements, because these interferences should be negligible when the flame radiation is taken from the bottom part of an acetylene/air flame using a large Meker burner. However, when Cs is the specified element, the interference of K is not negligible even at $h = 0$. For such a case, however, a method called the "external buffer method" has been found very useful. A burner provided with two separate atomizers is used, and a very concentrated KCl solution is atomized constantly from one of them, the other being used for standard and unknown samples. By this procedure the flame is always enriched with electrons so that the alkali elements are ionizing only slightly, and in consequence the mutual interference through ionization no longer occurs.

Acknowledgement

The author is very grateful to Professor *Otozai* and Mr. *Kume* for their help and interest into this research. He is also grateful to his wife for her help in carrying out the experiments.

Summary

Recently developed methods for analysing the mechanisms of interferences (the separate atomization method and the location dependence method) have been applied to the analysis of the interference of potassium with other alkali metals. Results by the former method indicate the shift of some equilibrium in gaseous phase and/or variation in some atomization conditions, while analysis by the latter method supports the equilibrium-shift mechanism. This conclusion lends support to the existing hypothesis advocating the mechanism of ionization equilibrium shifts. In the location dependence method it has been observed that the interferences do not occur at the bottom part of the flame. This is significant from the view-point of eliminating the interferences.

Using *Saha*'s relation, the location dependences of the slopes of the specified C–I curves of all alkali metals were analysed and it has been concluded that the degrees of ionisation of alkali metals are abnormally low at the bottom part of the flame. The temperature distribution measurement indicated that this is not due to the low-temperature effect in that part of the flame but possibly to a slow ionisation rate. Finally, a new method called "the external buffer technique" has been

shown to be effective for eliminating the mutual interferences of alkali elements.

Zusammenfassung

Vor kurzem ausgearbeitete Methoden zur Untersuchung der Störungsmechanismen (Verfahren der getrennten Versprühung bzw. Lichtmessung in verschiedenen Flammenregionen) wurden zur Analyse der gegenseitigen Beeinflussung des Kaliums und der anderen Alkalimetalle angewendet. Ergebnisse des erstgenannten Verfahrens deuten auf eine Verschiebung des Gleichgewichtes in der Gasphase und/oder eine Veränderung der Flammentemparatur während die Untersuchung nach dem zweiten Verfahren auf eine Gleichgewichtsverschiebung deutet. Dies bestätigt die Annahme eines verschiebbaren Ionisationsgleichgewichtes. Bei Lichtmessung in verschiedenen Flammenregionen wurde beobachtet, daß im Basisanteil der Flamme keine Störungen auftreten, was im Hinblick auf deren Beseitigung bedeutungsvoll ist.

Die Regionsabhängigkeit des Verlaufs der Konzentrationsintensitätskurve bei allen Alkalimetallen wurde mit Hilfe der Beziehung von *Saha* analysiert und daraus geschlossen, daß das Ausmaß der Ionisation der Alkalimetalle in der Flammenbasis außergewöhnlich gering ist. Die Messung der Temperaturverteilung ergab, daß dafür nicht niedere Temperaturen in dieser Flammenregion verantwortlich sind, sondern möglicherweise die geringe Ionisationsgeschwindigkeit. Schließlich wurde gezeigt, daß ein neues Verfahren der „äußeren Pufferung" zur Ausschaltung der gegenseitigen Störung der Alkalimetalle geeignet ist.

Résumé

Les méthodes récemment mise au point pour l'analyse des mécanismes des perturbations (la méthode d'atomisation séparée et la méthode de la dépendance de la localisation) ont été appliquées à l'analyse des perturbations apportées par la présence de potassium lors de la détermination d'autres métaux alcalins. Les résultats obtenus avec la première méthode montrent le déplacement de quelques équilibres en phase gazeuse et (ou) des variations de la température de la flamme tandis que l'analyse effectuée avec la seconde méthode confirme le mécanisme de changement d'équilibre. Cette conclusion confirme l'hypothèse concernant le mécanisme d'ionisation de déplacement de l'équilibre. Dans la méthode de la dépendance de la localisation on a observé que les perturbations ne se produisent pas à la partie inférieure de la flamme. Cette observation est significative du point de vue de l'élimination des perturbations.

En utilisant la relation de *Saha* les dépendances de la localisation des pentes des courbes standardisées *C–I* de tous les métaux alcalins ont été analysées; il en est résulté la conclusion que les degrés d'ionisation des métaux alcalins à la partie inférieure de la flamme sont anormalement faibles. La mesure de la distribution de la température a montré que cette anomalie n'est pas dûe à l'effet de basse température dans cette partie de la flamme mais probablement à la faible vitesse d'ionisation. Finalement les auteurs ont montré qu'une nouvelle méthode dénommée «technique de tampon externe» était efficace pour l'élimination des perturbations mutuelles des éléments alcalins.

Literature Cited

[1] *S. Fukushima*, Microchim. Acta [Wien] **1959**, 596.

[2] *E. Pungor, A. J. Hegedüs, I. K. Thege*, and *E. E. Zapp*, Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 1247.

Aus dem Medizinisch-chemischen Institut und Pregl-Laboratorium der Universität Graz

Zur photometrischen Bestimmung von Cer mit Brenzcatechin-3,5-disulfonsaurem Natrium (Tiron)

Von

R. Püschel

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 10. Dezember 1959)

Das Brenzcatechin-3,5-disulfonsaure Natrium wurde durch *J. H. Yoe* und Mitarbeiter als kolorimetrisches Reagens für Eisen[1], Titan[2] und Molybdän[3] eingeführt. In der Folge wurde für das Reagens die Trivialbezeichnung Tiron (abgeleitet von *Ti*-tanium und I-*ron*) vorgeschlagen, die seither auch in der Literatur gebräuchlich geworden ist. *Schwarzenbach* und *Willi* empfehlen das Tiron als Metallindikator bei der komplexometrischen Titration von Eisen. In einer neueren Arbeit berichten *Flaschka* und *Lassner*[5] über eine photometrische Bestimmung von Niob mittels Tiron.

Bei systematischen Untersuchungen über die Bildung gefärbter Komplexe des Tirons mit weiteren Metallionen konnte Verfasser feststellen, daß auch Cer mit Tiron in schwach ammoniakalischem Medium eine sehr intensive, weinrote Färbung ergibt. Dieser Befund war unerwartet, weil *Yoe* und *Jones*[1] das Auftreten dieser Färbung innerhalb eines weiten p_H-Bereiches nicht beobachtet haben. Es lag nun nahe zu untersuchen, ob diese Farbreaktion zu einer photometrischen Cerbestimmung herangezogen werden kann, und weiters, die Möglichkeiten für einen Mikronachweis von Cer mit Tiron zu prüfen.

Wir hatten bereits eine brauchbare Arbeitsmethodik zur photometrischen Bestimmung von Cer in Händen, als uns eine Veröffentlichung von *Sarma*[6] zum selben Thema zur Kenntnis gelangte. Da sich unsere Arbeitsweise offenbar in mehrfacher Hinsicht von der von *Sarma* entwickelten unterscheidet, wollen wir im folgenden über unsere Untersuchungen berichten.

Einer der Leitgedanken bei Ausarbeitung unserer Methode war, da vierwertiges Cer ein starkes Oxydationsmittel, Tiron als Brenzcatechinderivat aber ein Reduktionsmittel ist, von Lösungen des dreiwertigen Cers auszugehen, um Verlusten an Reagens durch Oxydation vorzubeugen. Wegen ihrer auch noch im ammoniakalischen Medium bestehenden Reduktionswirkung bedienten wir uns der Ascorbinsäure als Reduktionsmittel.

Bei der mit Tiron entstehenden weinroten Farbe handelt es sich um eine Verbindung des vierwertigen Cers, was auch von *Sarma*[6] festgestellt wird. Unter Stickstoffatmosphäre bleibt die Ausbildung der roten Farbe in Gegenwart von Ascorbinsäure aus. An der Luft entwickelt sich die Farbe — in Anwesenheit von Ascorbinsäure (!) — praktisch augenblicklich. Im Gegensatz dazu gibt *Sarma* an, daß sich die volle Färbung bei Lösungen von dreiwertigem Cer erst nach Stunden voll entwickelt. Dies ist überraschend. Es hat den Anschein, als ob das Redoxsystem Ascorbinsäure-Dehydroascorbinsäure bei der Oxydation des dreiwertigen Cers als Sauerstoffüberträger wirksam sei.

p_H-*Abhängigkeit der Färbung*

Gleiche Mengen Cer(4)-lösung wurden mit gleichen Mengen Ascorbinsäure und Tiron versetzt und durch Zusatz von Ammoniumchlorid-Ammoniak-Pufferlösungen auf verschiedene p_H-Werte eingestellt. Von jeder dieser Lösungen wurde nach 1 Stunde die Extinktion in Abhängigkeit von der Wellenlänge des eingestrahlten Lichtes gemessen. Die Ergebnisse sind in Abb. 1 dargestellt. Bei p_H 10 zeigt sich bei 510 nm

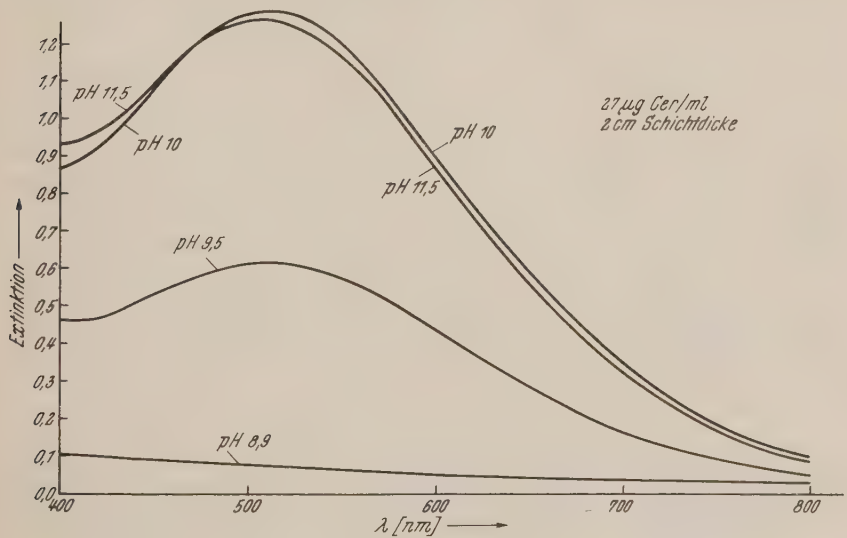


Abb. 1. Extinktionskurven von Cer-Tironat in Abhängigkeit vom p_H-Wert

ein sehr deutliches Extinktionsmaximum, das bei tieferen p_H-Werten abflacht, um unter 9 gänzlich zu verschwinden. Bei p_H über 10 wurde leichte spektrale Verschiebung gegen Violett verbunden mit einer geringen Erniedrigung des Maximums beobachtet. Der Vollständigkeit wegen sei hier erwähnt, daß bei Lösungen von p_H 10 im Ultraviolett bei 330 und 352 nm zwei außerordentlich steile Maxima gemessen wurden.

Abhängigkeit der Extinktion von Reagensmenge und Zeit

Bei orientierenden Vorversuchen wurde festgestellt, daß die Extinktion wäßriger, Ascorbinsäure enthaltender Cer-Tironat-Lösungen erhebliche zeitliche Schwankungen aufweist und sehr stark temperaturempfindlich ist. Durch Arbeiten in 40%iger methanolischer Lösung konnten diese Übel aber behoben werden.

Die Extinktion solcher Lösungen hängt außerdem in hohem Maße von der Menge an zugesetztem Reagens ab. Pro Milligramm Cer muß man etwa 100 bis 150 mg käufliches Tiron zusetzen, um die Färbung voll zu entwickeln. Größerer Überschuß ist ohne Einfluß. Zu geringer Tironzusatz bringt auch mit sich, daß die gefärbten Lösungen bald ausbleichen.

Die zeitliche Konstanz der Extinktion ist demnach von der zugesetzten Tironmenge abhängig. Bei genügender Tironzugabe (100 bis 150 mg/mg Ce) tritt jedoch lediglich während der ersten Stunde nach Bereiten der Lösungen eine geringfügige Abnahme der Extinktion ein. Von da an bleibt die Extinktion richtig angesetzter Lösungen bis zu 24 Stunden konstant. Darin, daß Lösungen dreiwertigen Cers mit Tiron usw. bereits nach 1 Stunde Extinktionskonstanz aufweisen, sehen wir eine wesentliche Bereicherung gegenüber der Sarmaschen Arbeitsmethodik[6].

Es erschien uns bemerkenswert, daß, um eine zeitlich stabile Färbung zu erzielen, ungebührlich große Tironmengen — auch zu Ascorbinsäure enthaltenden Lösungen — zugesetzt werden mußten, und selbst dann eine hinreichende Stabilisierung nur auf Methanolzusatz erreicht werden konnte. Ferner stellten wir fest, daß die aufgetretene Rotfärbung bei bloßem, stärkerem Erwärmen völlig verschwindet, um beim Abkühlen der Lösung wiederzukehren. Dieses Verhalten wäre einer reversiblen Reduktion (Hitze) und Oxydation (Kälte) des Cerkomplexes in Gegenwart von Ascorbinsäure zuzuschreiben oder aber einer sehr temperaturabhängigen Komplexstabilität.

Eichkurve und Arbeitsvorschrift

Unter Verwendung eines Farbfilters S 53 E wurde die Abhängigkeit der Extinktion von der Konzentration untersucht. Lösungen mit bis zu 13 μg/ml gehorchen streng dem Beerschen Gesetz, von da an zeigt sich eine zunehmende Krümmung der Eichkurve.

Auf Grund der oben angegebenen und sonstiger Vorversuche wurde die folgende Arbeitsvorschrift erstellt. Sie gilt für Ansätze in 50-ml-Maßkolben; hat man aber nur sehr geringe Cermengen zu bestimmen, so gelten die in Klammern stehenden Angaben, die sich auf Ansätze in 10-ml-Kölbchen beziehen.

Arbeitsvorschrift

Die nicht allzu saure Cer-Lösung wird in einen 50-ml (10-ml-)Maßkolben pipettiert und durch Zusetzen von etwa 20 mg (5 mg) fester Ascorbinsäure reduziert. Es folgen 100 bis 150 mg (30 mg) festes Tiron. Durch Zugabe von etwas dest. Wasser werden die zugesetzten Reagenzien vollständig gelöst. Man fügt der Lösung 20 ml (4 ml) reinstes Methanol zu, weiters 5 ml (1 ml) Pufferlösung und füllt mit dest. Wasser bis zur Marke auf. Nach 1 Stunde wird die Extinktion der Lösung unter Verwendung eines Filters S 53 E oder im Spektralbereich von etwa 510 nm gemessen. Man verwendet eine 2-cm-Küvette und mißt gegen dest. Wasser als Vergleichslösung. Das Meßergebnis wird an Hand des aufgenommenen Eichdiagramms ausgewertet.

Beleganalysen mit reinen Cerlösungen

Nach obiger Arbeitsvorschrift wurden zahlreiche Bestimmungen mit reinen Cerlösungen durchgeführt, deren Ergebnisse auszugsweise in Tabelle 1 wiedergegeben werden. Es wurde einerseits mit Cermengen von 24 bis 131 μg in 10 ml Volumen gearbeitet, anderseits wurden Belegmessungen mit 0,34 bis 1,34 mg Cer in 50 ml vorgenommen.

Tabelle 1

Gegeben		Gemessene Extinktion	Gefunden		Differenz		
μg	μg/ml		μg	μg/ml	μg	μg/ml	
24	2,4	0,104	23	2,3	— 1	— 0,1	
37	3,7	0,165	37	3,7	0	0	
57	5,7	0,260	58	5,8	+ 1	+ 0,1	
67	6,7	0,315	70	7,0	+ 3	+ 0,3	in 10 ml
78	7,8	0,365	81	8,1	+ 3	+ 0,3	Volumen
99	9,9	0,44	98	9,8	— 1	— 0,1	
115	11,5	0,50	111	11,1	— 4	— 0,4	
131	13,1	0,58	129	12,9	— 2	— 0,2	
mg	μg/ml		mg	μg/ml	mg	μg/ml	
0,34	6,8	0,325	0,37	7,5	+ 0,03	+ 0,7	
0,40	8,0	0,36	0,42	8,4	+ 0,02	+ 0,4	
0,54	10,8	0,47	0,55	11,0	+ 0,01	+ 0,2	in 50 ml
0,60	12,0	0,52	0,62	12,4	+ 0,02	+ 0,4	Volumen
0,67	13,4	0,56	0,66	13,2	— 0,01	— 0,2	
1,00	20,0	0,82	1,00	20,0	0	0	
1,34	26,8	1,07	1,37	27,4	+ 0,03	+ 0,6	

Aus der Tabelle erkennt man, daß die beschriebene Methode sehr gute Resultate liefert. Die Standardabweichung beträgt $\pm$ 0,34 μg Cer/ml Lösung. 24 bis 131 μg wurden mit einem mittleren Fehler von $\pm$ 2,4 μg, 0,34 bis 1,31 mg Cer mit einem mittleren Fehler von 0,021 mg bestimmt.

Einfluß fremder Metallionen

Von den dem Cer im periodischen System benachbarten Elementen, die leicht verfügbar waren, wurden Lanthan, Praseodym, Neodym, Samarium, Gadolinium, Gallium, Indium, Zirkonium und Thorium auf ihre Fähigkeit untersucht, mit Tiron farbige Komplexe zu bilden. Qualitativ wurde festgestellt, daß einige von ihnen — allerdings erst in Konzentrationen über 1 mg/ml — bei p_H 10 mit Tiron schwache Färbungen geben. So entsteht mit Gallium und Indium eine schwache Orangefärbung, der Samariumkomplex erscheint gelblich, der des Praseodyms olivgrün und der des Neodyms bläulich. Lösungen von Lanthan, Gadolinium, Zirkonium und Thorium ergeben auch in höheren Konzentrationen keine Färbung. Keines der hier aufgezählten Ionen stört bei der photometrischen Bestimmung des Cers. Beispielsweise wurden neben der 20fachen Menge Praseodym oder der 50fachen Menge Thorium noch richtige Werte für Cer erhalten.

Daß Eisen die Bestimmung stören würde, war zu erwarten, denn es liefert mit Tiron bei p_H 10 ebenfalls einen sehr intensiv rot gefärbten Komplex[14]. Aus unseren Untersuchungen geht hervor, daß selbst geringste Eisenmengen die Cerbestimmung mit Tiron illusorisch machen. Allerdings wird man in der Praxis das Cer und andere verwandte Elemente mittels bekannter Methoden leicht vom Eisen abtrennen können.

In Gegenwart höchstens gleicher Mengen Titan kann Cer noch genau bestimmt werden (Tabelle 2), größere Titanmengen führen zu einer braungelben Mischfarbe und verursachen bedeutende Unterwerte. Doch nicht nur das Tiron bildet hier mit dem Titan einen gelben Komplex[2], sondern auch die Ascorbinsäure[7].

Ein völlig unerwartetes Ergebnis war, daß Aluminium die Cerbestimmung mit Tiron empfindlich beeinträchtigt. Neben etwa der gleichen Menge an Aluminium erhält man noch brauchbare Ergebnisse. Höhere Aluminiumkonzentrationen führen zu sehr blasser Anfärbung, bzw. tritt die Färbung überhaupt nicht auf. Aus früheren Untersuchungen ist bekannt, daß Aluminium mit Tiron stabile Komplexe bildet, so daß es unter bestimmten Voraussetzungen damit gegen Komplexon (Äthylendiamintetraacetat) maskiert werden kann[8,9].

Die folgende Tabelle gibt einige typische Bestimmungen von Cer neben fremden Metallen wieder. Vor der Tironzugabe wurde etwas Weinsäure zugesetzt, um eine Fällung von Metallhydroxyden bei p_H 10 hintanzuhalten.

Tabelle 2

Gegeben Cer		Zusätze mg	Extinktion	Gefunden Cer		Differenz Cer	
mg	µg/ml			mg	µg/ml	mg	µg/ml
0,67	13,4	10 Weins.	0,56	0,66	13,2	— 0,01	— 0,2
0,54	10,8	2 Pr	0,48	0,56	11,2	+ 0,02	+ 0,4
0,54	10,8	10 Pr	0,47	0,55	11,0	+ 0,01	+ 0,2
0,40	8,0	8 Th	0,35	0,40	8,0	0	0
0,40	8,0	20 Th	0,36	0,42	8,4	+ 0,02	+ 0,4
0,47	9,4	0,010 Fe	0,43	0,51	10,2	+ 0,04	+ 0,8
0,47	9,4	0,100 Fe	0,68	0,82	16,4	+ 0,35	+ 7
0,60	12,0	1 Ti	0,64	0,64	12,8	+ 0,04	+ 0,8
0,60	12,0	5 Ti	0,12	0,14	2,8	— 0,46	— 9,2
1,00	20,0	1 Al	0,80	0,97	19,4	— 0,03	— 0,6
1,00	20,0	2 Al	0,60	0,72	14,4	— 0,28	— 5,6
1,00	20,0	5 Al	0,265	0,31	6,3	— 0,69	— 13,8

Tüpfelnachweis von Cer mit Tiron

Mit immer verdünnteren Cerlösungen wurden auf der weißen Tüpfelplatte die Charakteristika der Cer-Tiron-Reaktion ermittelt. Ein Tropfen (0,05 ml) Cerlösung wurde mit einem Tropfen Reagensgemisch versetzt. Bei dieser Arbeitsweise ergab sich eine Erfassungsgrenze von 0,35 µg Cer bei einer Grenzkonzentration von 1 : 150000. Bei ganz geringen Cermengen erscheint die Farbe nicht momentan, sondern erst nach einigen Minuten.

Auch Eisen gibt mit Tiron einen Farbfleck, doch ist dessen Farbe ziegelrot und kann sehr leicht von der weinroten Farbe des Cerflecks unterschieden werden. Eine weitere Unterscheidungsmöglichkeit besteht darin, daß man dem Farbfleck einen Tropfen 0,1-m Komplexonlösung zufügt. Die Cerfarbe verschwindet nach einigen Minuten, während der Eisenfleck nahezu unverändert bleibt. Demnach ist es möglich, mit Tiron bei Abwesenheit von Eisen einen streng spezifischen und hinreichend empfindlichen Nachweis von Cer zu führen.

Lösungen, Reagenzien und experimentelle Bedingungen

Tiron (Brenzcatechin-3,5-disulfonsaures Natrium) von A. G. vorm. B. Siegfried, Zofingen/Schweiz.

Cerlösung: Cer(4)-sulfat (Merck) wurde in Wasser unter Zusatz von etwas Schwefelsäure gelöst. Der genaue Gehalt der Lösung wurde mittels Titration mit 0,01-m Komplexonlösung gegen Eriochromschwarz T^{10} ermittelt.

Puffer p_H 10: 54 g Ammoniumchlorid p. a. und 350 g konz. Ammoniaklösung wurden mit dest. Wasser zu 1 l aufgefüllt.

Reagensgemisch für die Tüpfelprobe: 100 mg Tiron und 20 mg Ascorbinsäure werden in 10 ml dest. Wasser unter Zusatz von 1 ml Puffer p_H 10 gelöst. Das Reagensgemisch soll vor Gebrauch stets frisch bereitet werden.

Verschiedene Lösungen: Titanoxyd, Indiumoxyd und Galliumoxyd wurden mit Kaliumhydrogensulfat aufgeschmolzen. Die Zirkoniumsalzlösung wurde

aus Zirkoniumoxychlorid bereitet. Zur Herstellung einer Thoriumlösung diente Thoriumnitrat. Die Lösungen der Metalle der seltenen Erden wurden durch Lösen der reinen Oxyde in wenig verd. Salzsäure bereitet.

Die Aufnahmen der Spektralkurven wurden mit einem Zeiss-Spektralphotometer PMQ II durchgeführt. Für Messungen im sichtbaren Spektralbereich wurde mit 2-cm-Küvetten bei einer Spaltbreite von 0,01 mm gearbeitet. Die Aufnahme der Eichkurve und die Belegmessungen erfolgten mit dem Gerät Zeiss-Elko II bei Verwendung des Filters S 53 E in 2-cm-Küvetten. Als Vergleichslösung diente stets dest. Wasser.

Herrn Prof. Dr. *H. Flaschka*, derzeit Atlanta, Georgia, bin ich für wertvolle Hinweise und anregende Diskussion zu aufrichtigem Dank verpflichtet. Herrn Dr. *H. Mann* möchte ich auch an dieser Stelle für die Messungen mit dem Spektralphotometer meinen Dank sagen.

Zusammenfassung

Cer gibt mit Tiron auch in Anwesenheit von Ascorbinsäure bei p_H 10 eine intensiv weinrote Farbe. Die Reaktion kann zur photometrischen Bestimmung von Cer verwendet werden. Bei Zusatz von Ascorbinsäure und Methanol sind die Extinktionsmessungen bereits nach 1 Stunde durchführbar. 24 bis 131 μg Cer wurden mit einem mittleren Fehler von $m = \pm 2{,}4\,\mu g$, 0,34 bis 1,34 mg mit $m = \pm 0{,}021$ mg bestimmt. Die Bestimmung wird durch Anwesenheit anderer seltener Erden sowie durch Thorium nicht gestört. Hingegen stören Eisen, Aluminium und Titan. Die Farbreaktion des Cers mit Tiron ist in Abwesenheit von Eisen für Cer spezifisch und eignet sich für einen Tüpfelnachweis.

Summary

An intense wine-red color is given with Tiron by cerium even in the presence of ascorbic acid at p_H 10. The reaction may be used for determining cerium. On adding ascorbic acid and methanol, the extinction measurements can be made even after as little as 1 hour. 24 to 131 μg of cerium were determined with a mean error of $m = \pm 2.4\,\mu g$, 0.34 to 1.34 mg with $m = \pm 0.021$ mg. The determination is not disturbed by the presence of other rare earths, nor of thorium. However, iron, aluminum and titanium interfere. If iron is absent the color reaction of cerium with Tiron is specific and is suitable for a spot test for cerium.

Résumé

Le cérium donne avec le Tiron même en présence d'acide ascorbique, au p_H 10, une couleur intense rouge vin. La réaction peut être utilisée pour le dosage photométrique du cérium. Après l'addition d'acide ascorbique et de méthanol les mesures d'extinction peuvent être effectuées au bout d'une heure. Il est possible de doser 24 à 131 μg de cérium avec une erreur moyenne de $m = \pm 2{,}4\,\mu g$ et 0,34 à 1,34 mg avec une erreur moyenne $m = \pm 0{,}021$ mg. La détermination n'est pas gênée par la présence d'autres terres rares ni par celle du thorium. Par contre la présence de fer, d'aluminium et de titane est gênante. La réaction colorée du Tiron avec le thorium est spécifique pour celui-ci en l'absence de fer et convient pour un essai à la touche.

Literatur

[1] *J. H. Yoe* und *A. L. Jones*, Ind. Eng. Chem. Analyt. Ed. **16**, 111 (1944).
[2] *J. H. Yoe* und *A. R. Armstrong*, Analyt. Chemistry **19**, 100 (1947).
[3] *J. H. Yoe* und *F. Will*, Analyt. Chim. Acta **6**, 450 (1952).
[4] *G. Schwarzenbach* und *A. Willi*, Helv. Chim. Acta **34**, 528 (1951).
[5] *H. Flaschka* und *E. Lassner*, Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 778.
[6] *B. Sarma*, J. Sci. Ind. Res. (New Delhi) Sect. B **14**, 538 (1955), zitiert nach Chem. Zbl. **1957**, 8306.
[7] *E. Hines* und *D. F. Boltz*, Analyt. Chemistry **24**, 947 (1952).
[8] *H. Flaschka* und *R. Püschel*, Chemist Analyst **44**, 71 (1955).
[9] *R. Püschel*, Dissertation, Technische Hochschule Graz, 1955.
[10] *G. Schwarzenbach*, Die komplexometrische Titration. Stuttgart: 1955. S. 61.

Aus dem Entwicklungslaboratorium der Brüder Reininghaus G. m. b. H., Graz

Über die Verwendung metallspezifischer Indikatoren bei Fällungstitrationen. VII. Eine neue direkte Schnellbestimmung von Mikrogrammengen Orthophosphat

Eine neue, direkte Schnellbestimmung von Mikrogrammengen Orthophosphat

Von

R. Püschel

(Eingegangen am 10. Dezember 1959)

In einer vor kurzem veröffentlichten Arbeit[1] wurde über zwei maßanalytische Verfahren zur raschen und einfachen Bestimmung geringer Mengen Orthophosphat berichtet. Sie beruhen auf folgender Grundlage:

a) Bei p_H 7 fällt auf Zugabe von Bleilösung aus orthophosphathaltigen Lösungen in der Siedehitze ein sehr schwer lösliches Bleiphosphat. Der erste überschüssige Tropfen Blei-Maßlösung wird durch den Indikator „PAR" [Pyridyl-(2-azo-4)-resorcin] angezeigt. Bei Anwesenheit von Sulfat ist dieses Verfahren nicht anwendbar.

b) In Gegenwart von Sulfat läßt sich Phosphat durch direkte Titration mit Cer(III)-Maßlösung bestimmen. Die Titration wird in neutral gepufferter Lösung in der Siedehitze vorgenommen. Zur Anzeige des Endpunktes wird Eriochromschwarz T vorgeschlagen.

Mit Rücksicht auf die Bedeutung so einfacher und genauer Methoden zur Bestimmung von Orthophosphat für viele Zwecke der Chemie, für die Mikrobiologie, Physiologie und Medizin schien es angebracht zu untersuchen, ob diese Verfahren auch zur Bestimmung von Mikrogrammmengen Orthophosphat geeignet sind, zumal die Löslichkeitsverhältnisse der Blei- und Cerphosphatniederschläge positive Ergebnisse erwarten ließen.

Ergebnisse

Die Übertragung der beiden Verfahren in den Mikrogrammbereich erfolgte durch Anwendung entsprechend verd. Maßlösungen, aber unter

Beibehaltung einer Halbmikrobürette. Zum Unterschied von der Halbmikrobestimmung[1] ist es jedoch bei Verwendung sehr verd. Maßlösungen (etwa 0,001-m) notwendig, vom tatsächlichen Verbrauch eine Indikatorkorrektur abzuziehen. Der Farbumschlag läßt sich auch mit so verd. Maßlösungen durch einen einzigen Tropfen erzielen.

Titration mit Blei-Maßlösung

Es wurde eine etwa 0,0015-m Lösung von Bleinitrat verwendet. Aus den in Tabelle 1 zusammengefaßten Daten geht hervor, daß 19 bis 470 μg PO_4^{3-} mit einem mittleren Fehler von $\pm$ 2,3 μg bestimmt wurden. Die Indikatorkorrektur betrug — 0,05 ml Maßlösung. Die Methode versagt bei Anwesenheit von Sulfat.

Tabelle 1. Titration von Phosphat mit Bleilösung

μg PO_4^{3-}			μg PO_4^{3-}		
gegeben	gefunden	Δ	gegeben	gefunden	Δ
19,0	18,1	— 0,9	284,9	286,1	+ 1,2
38,0	36,1	— 1,9	284,9	283,7	— 1,2
38,0	37,0	— 1,0	284,9	287,0	+ 2,1
47,4	48,5	+ 1,1	284,9	283,7	— 1,2
47,4	48,5	+ 1,1	284,9	287,0	+ 2,1
47,4	51,8	+ 4,4	379,9	380,7	+ 0,8
95,0	95,4	+ 0,4	379,9	379,1	— 0,8
95,0	94,6	— 0,4	474,9	468,7	— 6,2
190,0	190,8	+ 0,8	474,9	472,0	— 2,9

Titration mit Cer-Maßlösung

19 bis 475 μg PO_4^{3-} wurden mit einer etwa 0,002-m Cer(III)-lösung mit einem mittleren Fehler von $\pm$ 1,8 μg bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 wiedergegeben. Auf Phosphor umgerechnet entspricht dies 7 bis 175 μg P mit $\pm$ 0,6 μg P. Die Indikatorkorrektur betrug — 0,03 ml. Sulfat in Mengen bis zu 5 mg stört nicht. Höhere Sulfatmengen verzögern den Indikatorumschlag und führen zu einem Mehrverbrauch an Maßlösung.

Da der als Indikator verwendete Farbstoff Eriochromschwarz T auf eine ganze Reihe mehrwertiger Metallionen anspricht[2], muß man alle in der Analysenlösung vorliegenden Fremdkationen abtrennen. Dies geschieht am einfachsten mit Hilfe eines Kationenaustauschers. Wir führten einige Bestimmungen von Mikrogrammengen Phosphat neben äquivalenten Mengen Magnesium, Calcium, Mangan und Eisen durch. Hierzu wurde die schwach angesäuerte Probe auf eine Säule von den Ausmaßen 10 mm $\times$ 100 mm aufgebracht, die wir uns aus Kationenaustauscher I

(Merck) in der H^+-Form hergestellt hatten. Durch Nachspülen der Säule mit etwa 20 ml Wasser in kleinen Portionen wird alles Phosphat quantitativ ausgewaschen. Die nachfolgende Titration des Phosphats zeigt keine größeren Abweichungen wie in reinen Lösungen.

Tabelle 2. Titration von Phosphat mit Cer(III)-lösung

μg PO_4^{3-}			μg P		
gegeben	gefunden	Δ	gegeben	gefunden	Δ
19	20,4	+ 1,4	7	7,5	+ 0,5
19	20,4	+ 1,4	7	7,5	+ 0,5
38	39,1	+ 1,1	14	14,4	+ 0,4
38	37,4	— 0,6	14	13,8	— 0,2
57	59,5	+ 2,5	21	21,9	+ 0,9
57	57,8	+ 0,8	21	21,3	+ 0,3
76	76,5	+ 0,5	28	28,2	+ 0,2
76	74,8	— 1,2	28	27,6	— 0,4
95	93,5	— 1,5	35	34,5	— 0,5
95	95,2	+ 0,2	35	35,1	+ 0,1
95	93,5	— 1,5	35	34,5	— 0,5
190	187	— 3	70	69	— 1
285	284	— 2	105	104,5	— 0,5
380	376	— 4	140	139	— 1
475	475	± 0	175	175	± 0

Wegen der hohen Empfindlichkeit des Indikators gegenüber Fremdmetallspuren ist es ratsam, alle verwendeten Reagenzien einschließlich des dest. Wassers auf deren absolute Reinheit zu prüfen. Dazu setzt man dem betreffenden Reagens am besten etwas Eriochromschwarz T zu (1 Teil Erio T mit 200 Teilen Hexamethylentetramin verrieben), wobei das p_H der Probe zwischen 7 und 10 liegen soll. Zur Reinigung des dest. Wassers verwenden wir eine Säule von Lewatit PN (30 × 400 mm) in der Na^+-Form.

Arbeitsvorschrift

a) Titration mit Blei-Maßlösung

Maßlösung: Durch Einwaage von Bleinitrat p. a. und Zusatz von 1 ml konz. Salpetersäure pro Liter bereitet man sich eine etwa 0,1-m Stammlösung. Diese wird dann mit dest. Wasser unter jeweiligem Zusatz von 1 ml konz. Salpetersäure pro Liter entsprechend verdünnt. Der genaue Gehalt wird durch Titration mit 0,001-m Komplexon(III)-lösung ermittelt[2–4].

Indikator: 0,1%ige, wäßrige Lösung von Pyridyl-(2-azo-4)-resorcin (Merck) in dest. Wasser.

Durchführung: Ein aliquoter Teil der Probe, der zwischen 20 und 400 μg PO_4^{3-} enthalten soll, wird auf ein Volumen von 10 bis 20 ml gebracht und mit sehr verd. Säure oder Lauge auf ein p_H von etwa 6 eingestellt. Man setzt etwa 0,5 bis 1 g festes Hexamethylentetramin zu und erhitzt bis zum Sieden. Nach Zugabe von 0,03 ml Indikatorlösung titriert man die siedend heiße Probe mit Bleilösung bis zum bleibenden Umschlag von Gelb nach Rot. Die Annäherung an den Endpunkt wird durch vorübergehende Rötung angezeigt. Es ist tropfenweise zu titrieren.

1 ml 0,001-m Bleilösung entspricht 56,987 μg PO_4^{3-} bzw. 18,587 μg P.

b) Titration mit Cer-Maßlösung in Gegenwart von Sulfat

Maßlösung: Man wägt 0,1 oder 0,01 Mol Cer(IV)-Ammonium-Sulfat oder Cer(IV)-Ammonium-Nitrat in einen 1000-ml-Kolben und fügt 2 ml konz. Salpetersäure zu. Man verdünnt mit etwa $^1/_2$ l Wasser und reduziert die gelbe Cer(IV)-lösung mit festem Hydroxylaminsulfat oder -chlorid, bis sie farblos wird, und gibt noch einen geringen Überschuß des Reduktionsmittels zu. Diese Stammlösung verdünnt man auf die gewünschte Molarität unter Zusatz von etwas Hydroxylaminsalz und 2 ml konz. Salpetersäure pro Liter. Um Hydrolyse beim Verdünnen zu verhindern, empfiehlt es sich, die Säure und das Reduktionsmittel *vor* dem Verdünnen mit Wasser zuzugeben. Einmal hydrolysierte Lösungen sind unbrauchbar, da sie zu schweren Störungen bei der Titration führen. Der genaue Gehalt der verd. Maßlösung wird folgendermaßen bestimmt: Man versetzt eine gemessene Menge 0,001-m Komplexon(III)-Maßlösung mit 1 g festem Hexamethylentetramin und erhitzt zum Sieden. Man setzt eine Spatelspitze des unten angegebenen Indikatorpulvers zu und titriert mit der verd. Cer-Maßlösung bis zum Umschlag von Blau nach Weinrot. 1 μMol Komplexon entspricht 1 μMol Cer.

Indikatorpulver: Ein Teil Eriochromschwarz T wird mit 200 Teilen Hexamethylentetramin verrieben. Das Pulver ist trocken aufzubewahren.

Durchführung: Anwesende mehrwertige Metallionen müssen durch Ionenaustausch abgetrennt werden (s. oben!). Ein aliquoter Teil der Probe, der zwischen 20 und 400 μg PO_4^{3-} enthalten soll, wird auf p_H 6 gebracht. Das Volumen der Probe soll zwischen 10 und 20 ml betragen. Man setzt 0,5 bis 1 g festes Hexamethylentetramin zu und erhitzt zum Sieden. Nach Zufügen einer Spatelspitze Indikatorpulver (die Lösung soll deutlich blau gefärbt sein) titriert man die siedend heiße Lösung tropfenweise bis zum bleibenden Umschlag von Blau nach Weinrot. Die Annäherung an den Endpunkt macht sich durch kurzes, vorübergehendes Rotwerden der Lösung bemerkbar. Es ist zu beachten, daß der Indikator in der Hitze zur Polymerisation neigt; er kann auch ausbleichen. Tritt dies ein, soll während der Titration etwas Indikatorpulver nachgegeben werden.

1 ml 0,001-m Cerlösung entspricht 94,975 μg PO_4^{3-} bzw. 30,975 μg P.

c) Indikatorkorrektur

Diese wird entweder im Blindversuch oder besser graphisch ermittelt. Im letzteren Fall titriert man wechselnde, bekannte Phosphatmengen. Auf der Ordinate eines Diagramms trägt man den Verbrauch an Maßlösung, auf der Abszisse die Milliliter der vorgelegten Phosphatlösung auf. Man verbindet alle erhaltenen Punkte. Am Schnittpunkt dieser Verbindungsgeraden mit der Ordinate liest man die von jedem Verbrauch abzuziehende Indikatorkorrektur ab.

Zusammenfassung

Es werden zwei Verfahren zur unmittelbaren Titration von Mikrogrammengen Orthophosphat beschrieben. Mit Blei- bzw. mit Cer(III)-Maßlösung wurden 19 bis 475 μg Phosphat mit einem mittleren Fehler von $\pm$ 2,3 μg Phosphat bzw. $\pm$ 1,8 μg Phosphor in einem Volumen von 10 bis 20 ml ermittelt. Störende Kationen werden durch Ionenaustausch abgetrennt. Der Zeitbedarf für eine Bestimmung beträgt maximal 5 Minuten.

Summary

Two procedures are given for the direct titration of microgram quantities of orthophosphate. By means of standard lead- or Ce(III) solution, it was found possible to determine 19 to 475 μg phosphate with a mean error of $\sigma = \pm$ 2.3 μg or $\sigma = \pm$ 1.8 μg phosphate respectively in a volume from 10 to 20 ml. Interfering cations are removed by ion exchange. A determination requires 5 minutes at most.

Résumé

Description de deux modes opératoires pour le titrage immédiat d'orthophosphates en quantités de l'ordre de grandeur du microgramme. On a ainsi déterminé 19 à 475 μg de phosphate à l'aide de solutions titrantes de plomb ou encore de cérium(III) avec un écart type $\sigma = \pm$ 2,3 μg de phosphate ou encore $\sigma = \pm$ 1,8 μg de phosphore dans un volume de 6 à 20 ml. Les cations gênants sont séparés par échange d'ions. Le temps nécessaire à une détermination atteint 5 min au maximum.

Literatur

[1] *E. Lassner, R. Püschel* und *R. Scharf*, Z. analyt. Chem. **170**, 412 (1959).
[2] *A. J. Barnard* jr., *W. C. Broad* und *H. Flaschka*, Chemist-Analyst **45**, 86, 111 (1956); **46**, 18, 46, 76 (1957).
[3] *H. Flaschka*, Mikrochem. **39**, 315 (1952).
[4] *H. Flaschka* und *H. Abdine*, Chemist-Analyst **45**, 58 (1956).

Staatliches agrikulturchemisches Laboratorium, Helsinki, Finnland

Über die maßanalytische Bestimmung kleiner Eisenmengen. II

Von

Birgit Salovius, Viljo P. Hirsjärvi und **Maija Uosukainen**

(Eingegangen am 7. Januar 1960)

Bei der Eisenbestimmung in Futtermittelgemischen unter den in unserer vorigen Mitteilung beschriebenen Bedingungen[2] mit Diphenylamin-p-sulfonsäure als Indikator erhält man nach der Reduktion mit Cadmium leicht fehlerhafte Werte. Auf Grund der in der Literatur vorkommenden Angaben bestand Anlaß zu der Annahme, daß die N-Methyl-diphenylamin-p-sulfonsäure für diesen Zweck geeigneter wäre, denn ihre Empfindlichkeit soll bei der maßanalytischen Bestimmung von Eisen(II) größer sein als die der Diphenylamin-p-sulfonsäure[5].

Die Versuche wurden in völlig gleicher Weise durchgeführt wie in der vorigen Mitteilung beschrieben, wobei nur an Stelle der Diphenylamin-p-sulfonsäure als Indikator eine 0,0015-m Lösung des Natriumsalzes der N-Methyl-diphenylamin-p-sulfonsäure zur Anwendung kam[3,5]. Die Reinheit der angewandten Chemikalien, die Genauigkeit beim Arbeiten und die sonstigen Versuchsbedingungen waren genau die gleichen wie früher. Bei der Berechnung der Analysenergebnisse wurden die Indikator- und Reduktionskorrekturen sowie die in den verwendeten Chemikalien enthaltene Eisenmenge, die kolorimetrisch bestimmt wurde, berücksichtigt. Die Indikatorkorrektur wurde in einem Volumen von 50 ml (Tabelle 1) bestimmt[2], aber da die Lösung der zu untersuchenden Futtermittelgemische nach der Reduktion mit Cadmium ein Volumen von 75 oder 100 ml hatte, waren für die hierbei benutzten Indikatormengen von 0,09 bzw. 0,14 ml eigene Korrekturen anzubringen, die $+ 0{,}018 \pm 0{,}015$ bzw. $+ 0{,}021 \pm 0{,}012$ ml 0,005-n Kaliumdichromatlösung betrugen. Das Erkennen des Farbumschlags des Indikators war auch im besten Fall beträchtlich schwieriger als bei der Verwendung von Diphenylamin-p-sulfonsäure. Der Einfluß variierender Schwefelsäuregehalte der zu titrierenden Lösung auf die Bestimmung des zweiwertigen Eisens ist in Tabelle 2 wiedergegeben. Weil anzunehmen war, daß die Gegenwart

von Phosphorsäure bei dieser Titration vielleicht gar nicht notwendig wäre (vgl. [1,5,6]), wurde zu der Lösung überhaupt keine Orthophosphorsäure zugesetzt. Aus den Versuchsergebnissen geht hervor, daß die Acidität der Lösung zwischen einer Normalität von 0,25 und 1,50 variieren kann, ohne daß die Ergebnisse stärker schwanken, als es innerhalb der Fehler-

Tabelle 1

50 ml einer Lösung, die 1,000 mg Eisen(II) enthielt, an Schwefelsäure 1,10-n und an Orthophosphorsäure 0,165-n war, wurden mit einer 0,005-n Kaliumdichromatlösung unter Verwendung wechselnder Mengen einer 0,0015-m Lösung von Na-N-Methyl-diphenylamin-p-sulfonat als Indikator titriert

ml Indikatorlösung	ml 0,005-n $K_2Cr_2O_7$		Farbumschlag des Indikators
	Überschuß	Streubereich	
0,02	0,011	± 0,002	Farbe schwierig erkennbar
0,04	0,014	± 0,000	„ „ „
0,06	0,026	± 0,002	Farbstärke leidlich
0,08	0,049	± 0,005	Farbe deutlich
0,10	0,069	± 0,005	„ „
0,15	0,084	± 0,000	„ „
0,20	0,104	± 0,000	„ „
0,25	0,132	± 0,002	„ „
0,30	0,152	± 0,002	„ „
0,35	0,184	± 0,000	„ „

Tabelle 2

75 ml einer Lösung, die 1,000 mg Eisen(II) und wechselnde Mengen Schwefelsäure enthielt, wurden mit 0,005-n Kaliumdichromatlösung unter Verwendung von 0,09 ml einer 0,0015-m Lösung von Na-N-Methyl-diphenylamin-p-sulfonat als Indikator titriert

Normalität der H_2SO_4	% Fehler		Farbumschlag des Indikators
	Mittelwert	Streubereich	
0,25	— 0,31	± 0,16	Farbe schwierig erkennbar
0,50	+ 0,30	± 0,14	Farbe etwas undeutlich
0,75	+ 0,13	± 0,28	Farbe deutlich
1,00	— 0,19	± 0,28	„ „
1,50	+ 0,13	± 0,14	„ „

grenzen des Verfahrens zulässig ist. Das stimmt für diesen Fall einigermaßen mit der bei der Makrotitration gemachten Beobachtung überein, daß die Acidität der Lösung, ohne zu stören, von 0,5- bis 2,5-n variieren kann. Für Mikrotitrationen ist dagegen früher eine ziemlich neutrale oder höchstens 0,5-n saure Lösung empfohlen worden[5]. Bei unseren Versuchen in 0,75- bis 1,50-n Lösung war der Farbumschlag des Indikators

Tabelle 3a

75 ml einer Lösung, die 0,500 mg Eisen(II) und wechselnde Mengen Orthophosphorsäure enthielt und an Schwefelsäure 1,50-n war, wurden mit 0,005-n Kaliumdichromatlösung unter Verwendung von 0,09 ml einer 0,0015-m Lösung von Na-N-Methyl-diphenyl-p-sulfonat als Indikator titriert

mg P_2O_5	Normalität der H_3PO_4	% Fehler	
		Mittelwert	Streubereich
70,1	0,04	— 0,20	± 0,14
195,2	0,11	— 0,06	± 0,14
372,6	0,21	— 0,16	± 0,00
567,6	0,32	+ 0,18	± 0,00
763,0	0,43	— 0,34	± 0,00
946,4	0,54	— 0,14	± 0,42
1121,6	0,64	— 0,10	± 0,42

Tabelle 3b

Wie in Tabelle 3a angegeben, aber mit 1,000 mg Eisen(II)

mg P_2O_5	Normalität der H_3PO_4	% Fehler	
		Mittelwert	Streubereich
70,1	0,04	— 0,08	± 0,22
140,2	0,08	— 0,06	± 0,00
227,8	0,13	+ 0,15	± 0,05
315,4	0,18	+ 0,16	± 0,02
385,6	0,22	+ 0,17	± 0,02
771,1	0,44	+ 0,10	± 0,06
1156,7	0,66	— 0,23	± 0,07
1542,2	0,88	— 0,61	± 0,14
1927,8	1,10	— 0,93	± 0,00
2313,3	1,32	— 1,38	± 0,00
2698,8	1,54	— 1,57	± 0,00

Tabelle 3c

Wie in Tabelle 3a angegeben, aber mit 4,000 mg Eisen(II)

mg P_2O_5	Normalität der H_3PO_4	% Fehler	
		Mittelwert	Streubereich
70,1	0,04	— 0,39	± 0,04
195,2	0,11	— 0,45	± 0,00
372,6	0,21	— 0,41	± 0,07
567,6	0,32	— 0,44	± 0,07
763,0	0,43	— 0,50	± 0,04
946,4	0,54	— 0,57	± 0,14
1121,6	0,64	— 0,60	± 0,00

deutlich. Für die Makrotitration findet man angegeben, daß der Farbumschlag des Indikators wiederum schärfer in einer 1- bis 2-n Lösung ist. Die Tatsache, daß der Farbumschlag des Indikators in einer 0,25-n Lösung schwer erkennbar und noch in einer 0,5-n Lösung undeutlich war, stimmt mit der früher gemachten Beobachtung überein, daß sich bei geringer Acidität das holochinoide Salz der N,N′-Dimethyl-N,N′-diphenylbenzidinsulfonsäure während der Titration nur langsam bildet und in einer schwachen Eisen(II)-salzlösung gegen Ende der Titration nur ein gelblicher Farbton an Stelle der blauroten Farbe auftritt[5]. Es ließ sich nicht beobachten, daß der Farbumschlag des Indikators in saurer Lösung zu früh erfolgt.

Bei der Untersuchung des Einflusses variierender Orthophosphorsäuregehalte der zu titrierenden Lösung wurde nicht nur die Phosphorsäuremenge, sondern auch die Eisen(II)-menge variiert. Die erhaltenen Ergebnisse sind in den Tabellen 3a, 3b und 3c zusammengestellt. Daraus geht hervor, daß die Änderung der Orthophosphorsäuremenge auf die Analysenresultate erst dann einwirkt, wenn die Lösung hinsichtlich dieser Säure stärker als 0,65-n ist, von wo an die Zunahme des Phosphorsäuregehaltes immer mehr auf das Analysenergebnis verkleinernd wirkt. In allen Versuchen wurde die bei der Titration von 1,000 mg Eisen(II) erhaltene Indikatorkorrektur benutzt, aber wie aus den Versuchen mit 4,000 mg Eisen (Tabelle 3c) durch Vergleich mit den später zu besprechenden, nach der Reduktion mit Cadmium durchgeführten Versuchen ersichtlich ist, muß man bei der Bestimmung der Indikatorkorrektur in etwa die gleiche Eisenmenge verwenden, wie sie in den Analysen anfällt (vgl. [5]). 1,000 mg Kupfer, Kobalt oder Mangan oder 80 mg Calcium verursachen unter den gewählten Versuchsbedingungen für sich oder nebeneinander keinen größeren Fehler bei der Titration von 0,500 oder 1,000 mg Eisen(II), als man für dieses Verfahren zulassen

Tabelle 4a

75 ml einer Lösung, die 0,500, 1,000 oder 4,000 mg Eisen(II) sowie 1,000 mg Kupfer enthielt, an Schwefelsäure 1,50-n und an Orthophosphorsäure 0,11-n war, wurden mit 0,005-n Kaliumdichromatlösung unter Verwendung von 0,09 ml einer 0,0015-m Lösung von Na-N-Methyl-diphenylamin-p-sulfonat als Indikator titriert

mg Fe	mg Cu	% Fehler	
		Mittelwert	Streubereich
0,500	1,000	+ 0,08	± 0,00
1,000	1,000	± 0,00	± 0,27
4,000	1,000	— 0,48	± 0,00

Tabelle 4b

Wie in Tabelle 4a angegeben, aber an Stelle von Kupfer 1,000 mg Kobalt. Die Versuche wurden nur für 0,500 und 4,000 mg Eisen(II) durchgeführt

mg Fe	mg Co	% Fehler	
		Mittelwert	Streubereich
0,500	1,000	+ 0,08	± 0,28
4,000	1,000	— 0,44	± 0,10

Tabelle 4c

Wie in Tabelle 4a angegeben, aber an Stelle von Kupfer 1,000 mg Mangan

mg Fe	mg Mn	% Fehler	
		Mittelwert	Streubereich
0,500	1,000	+ 0,08	± 0,28
1,000	1,000	± 0,00	± 0,27
4,000	1,000	— 0,37	± 0,04

Tabelle 4d

Wie in Tabelle 4a angegeben, aber an Stelle von Kupfer 80 mg Calcium

mg Fe	mg Ca	% Fehler	
		Mittelwert	Streubereich
0,500	80	— 0,14	± 0,28
1,000	80	— 0,05	± 0,28
4,000	80	— 0,61	± 0,02

Tabelle 4e

Wie in Tabelle 4a angegeben, aber neben Kupfer zusätzlich noch je 1,000 mg Kobalt und Mangan sowie 80 mg Calcium

Bei Anwesenheit von	mg Fe	% Fehler	
		Mittelwert	Streubereich
je 1,000 mg Cu, Co und Mn sowie 80 mg Ca	0,500	+ 0,14	± 0,14
	1,000	— 0,03	± 0,14
	4,000	— 0,61	± 0,02

kann (Tabellen 4a, 4b, 4c, 4d und 4e). Bei den mit 1,000 mg Eisen(II) durchgeführten Versuchen enthielt die Lösung überhaupt keine Phosphorsäure. Der bei der Titration von 4,000 mg Eisen(II) auftretende Fehler

rührt von der falschen Indikatorkorrektur wie in Tabelle 3c her und ist ebenfalls von gleicher Größenordnung.

Auch hinsichtlich des dreiwertigen Eisens wurden nach der Reduktion mit Cadmium[4] die entsprechenden Versuche wie in der vorigen Mitteilung beschrieben durchgeführt, allerdings jetzt unter Verwendung von 0,500, 1,000 bzw. 4,000 mg Eisen. Die zur Bestimmung der Indikator- und Reduktionskorrektur vorgenommenen Versuche sind in Tabelle 5 wieder-

Tabelle 5

50 ml einer Lösung, die 0,500, 1,000 oder 4,000 mg Eisen(III) enthielt, an Schwefelsäure 2,25-n und an Orthophosphorsäure 0,165-n war, wurden mit Cadmium reduziert. Hiernach wurde das Reduktionsrohr gewaschen, wie in der vorigen Mitteilung[2] angegeben. Die Lösung, deren Volumen jetzt 75 ml betrug, wurde mit einer 0,005-n Kaliumdichromatlösung unter Verwendung von wechselnden Mengen einer 0,0015-m Lösung von Na-N-Methyl-diphenylamin-p-sulfonat als Indikator titriert

mg Fe	ml Indikatorlösung	ml 0,005-n $K_2Cr_2O_7$	
		Überschuß	Streubereich
0,500	0,09	0,051	± 0,007
1,000	0,06	0,026	± 0,002
	0,10	0,069	± 0,005
4,000	0,09	0,040	± 0,005

gegeben. Die Gegenwart von 1,000 mg Kupfer, Kobalt oder Mangan und 80 mg Calcium für sich oder nebeneinander in der mit Cadmium zu reduzierenden Eisen(III)-lösung verursachte unter den gewählten Versuchsbedingungen keinen unzulässigen Fehler (Tabellen 6a, 6b, 6c und 6d). Bei der Berechnung der Analysenergebnisse wurden jene Indikator- und Reduktionskorrekturen benutzt, die für jede in Frage kommende Eisenmenge bestimmt worden waren.

Tabelle 6a

Wie in Tabelle 5 angegeben, aber die zu reduzierende Lösung enthielt zusätzlich 1,000 mg Kupfer. Das Volumen des Indikators betrug 0,09 ml

mg Fe	mg Cu	% Fehler	
		Mittelwert	Streubereich
0,500	1,000	+ 0,09	± 0,00
1,000	1,000	+ 0,02	± 0,00
4,000	1,000	— 0,06	± 0,03

Tabelle 6b

Wie in Tabelle 6a angegeben, aber an Stelle von Kupfer 1,000 mg Kobalt

mg Fe	mg Co	% Fehler	
		Mittelwert	Streubereich
0,500	1,000	— 0,05	± 0,14
1,000	1,000	— 0,12	± 0,00
4,000	1,000	+ 0,02	± 0,03

Tabelle 6c

Wie in Tabelle 6a angegeben, aber an Stelle von Kupfer 1,000 mg Mangan

mg Fe	mg Mn	% Fehler	
		Mittelwert	Streubereich
0,500	1,000	+ 0,09	± 0,28
1,000	1,000	— 0,12	± 0,00
4,000	1,000	± 0,00	± 0,02

Tabelle 6d

Wie in Tabelle 6a angegeben, aber an Stelle von Kupfer 80 mg Calcium. Die Acidität der anfangs 2,25-n Lösung wurde nach Zugabe von Calciumcarbonat nicht kontrolliert. Aus Löslichkeitsgründen betrug das Volumen der zu titrierenden Lösung 100 ml

mg Fe	mg Ca	% Fehler	
		Mittelwert	Streubereich
0,500	80	+ 0,01	± 0,28
1,000	80	— 0,04	± 0,00
4,000	80	+ 0,06	± 0,02

Die mit Cadmium reduzierte Eisen(III)-lösung gab mit wesentlich größerer Sicherheit gleichmäßige Analysenresultate als bei Verwendung von Diphenylamin-p-sulfonsäure als Indikator. Bei der Reduktion ließ sich beobachten, daß Cadmium unter diesen Bedingungen auch Kupfer reduziert, was an der Dunkelfärbung des Cadmiums und an der Entwicklung von Wasserstoff im oberen Teil des Reduktionsrohrs erkennbar ist. Wenn etwa die Hälfte bis zwei Drittel des Cadmiums dunkel geworden sind, muß das Rohr mit reinem Cadmium neu gefüllt werden, da man sonst zu hohe Analysenergebnisse erhält.

Zusammenfassung

Aus den durchgeführten Versuchen geht hervor, daß sich 0,5 bis 4 mg Eisen(II) in 0,25- bis 1-n Schwefelsäurelösung, die 1 mg Kupfer, Kobalt und Mangan sowie 80 mg Calcium enthält, bestimmen lassen, indem man mit Kaliumdichromatlösung gegen N-Methyl-diphenylamin-p-sulfonsaures Natrium als Indikator titriert. Die Verwendung einer ziemlich neutralen oder höchstens 0,5-n sauren Lösung ist nicht vorteilhafter. Orthophosphorsäure stört nicht, wenn die Lösung hinsichtlich dieser Säure nicht stärker als 0,65-n ist, ihre Gegenwart bei der Titration ist aber gar nicht notwendig (vgl. [5]). Bei der Bestimmung der Indikatorkorrektur ist es wichtig, etwa die gleiche Menge Eisen und dasselbe Lösungsvolumen zu benutzen, wie sie in den durchzuführenden Analysen anfallen.

0,5 bis 4 mg Eisen(III) lassen sich nach Reduktion mit Cadmium in der gleichen Weise und unter denselben Bedingungen bestimmen, wobei man mit wesentlich größerer Sicherheit gleichmäßige Analysenergebnisse erhält als bei Verwendung des Natriumsalzes der Diphenylamin-p-sulfonsäure als Indikator. Hierbei ist hinsichtlich der Indikator- und Reduktionskorrektur zu berücksichtigen, was zuvor über die Bestimmung der Indikatorkorrektur gesagt wurde.

Summary

The experiments show that 0.5–4 mg iron(II) in 0.25–1 *N* sulfuric acid solution, which contains 1 mg copper, cobalt and manganese as well as 80 mg calcium, can be determined by titration with potassium bichromate solution with N-methyldiphenylamine-*p*-sulfonic acid (Na salt) as indicator. The use of a rather neutral or at most 0.5 *N* acid solution is not more advantageous. Orthophosphoric acid does not interfere, provided the solution is not more than 0.65 *N* with respect to this acid. Its presence in the titration is however not necessary at all (compare [5]). When determining the indicator correction, it is important to use about the same amount of iron and the same volume of solution as will be present in the analyses themselves.

0.5–4 mg iron(III) can be determined, after reduction with cadmium, in the same manner and under the same conditions; in this case, uniform results are obtained with much more surety than when sodium diphenylamine-*p*-sulfonate is used as indicator. What was stated above with respect to the determination of the indicator correction should be noted with regard to the indicator and reduction correction.

Résumé

Les recherches effectuées par les auteurs montrent qu'il est possible de déterminer 0,5 à 4 mg de fer(II) en solution sulfurique 0,25 à 1 *N* et en présence de 1 mg de cuivre, de cobalt et de manganèse ainsi que de 80 mg de calcium; à cette fin, on titre par une solution de bichromate de potassium avec le sel de sodium de l'acide N-méthyldiphénylamine *p*-sulfonique comme indicateur. L'emploi d'une solution sensiblement neutre ou au plus 0,5 *N*

acide n'est pas à recommander. L'acide orthophosphorique ne gêne pas lorsque du fait de cet acide la solution n'a pas une concentration supérieure à 0,65 N; sa présence lors du titrage n'est toutefois pas nécessaire (cf. [5]). Lors de la détermination de la correction d'indicateur il est important d'employer sensiblement la même quantité de fer et le même volume de solution que ceux qui correspondent à l'analyse à effectuer.

Il est possible de déterminer de façon semblable et dans les mêmes conditions 0,5 à 4 mg de fer(III) après réduction par le cadmium; on obtient alors des résultats d'analyse réguliers avec une sécurité beaucoup plus grande que lors de l'emploi du sel de sodium de l'acide diphénylamine *p*-sulfonique comme indicateur. Dans ce cas, il est nécessaire de tenir compte d'une correction de réduction imputable à l'indicateur comme il a été déjà indiqué au sujet de la détermination de cette correction.

Literatur

[1] *H. Flaschka*, Mikrochem. **35**, 56 (1950).

[2] *V. P. Hirsjärvi, B. Salovius* und *M. Uosukainen*, Mikrochim. Acta [Wien] **1960**, 220.

[3] *G. Jander*, Neuere maßanalytische Methoden. 4. Aufl. Stuttgart: F. Enke. 1956. S. 266.

[4] *J. Knop* und *O. Kubelkowá*, Z. analyt. Chem. **100**, 161 (1935).

[5] *J. Knop* und *O. Kubelkowá-Knopová*, Z. analyt. Chem. **122**, 183 (1941).

[6] *D. Stockdale*, Analyst **75**, 150 (1950).

Handsworth Technical College, Birmingham 21, England

Studies in Qualitative Inorganic Analysis. XV*

The Detection of Carbon Monoxide

By

O. B. Hayes

(Received January 7, 1960)

Carbon monoxide may be evolved when, during the course of a qualitative analysis, some of the sample containing oxalate, formate, ferricyanide etc. is heated with concentrated sulphuric acid. The present author finds that citrate, tartrate and succinate also yield carbon monoxide. The usual method of detecting it, under these circumstances, is to ignite the gas at the mouth of the test tube, when the characteristic blue flame should be observed.

However, this method is not satisfactory on the semi-micro scale, for the quantity of gas evolved is small, the flame colour is difficult to see even under the best conditions, and the small tubes used do not allow the gas to burn well.

It was, therefore, necessary to examine other, more sensitive, methods of detecting carbon monoxide. Quantitative methods for the determination of carbon monoxide include the use of iodine pentoxide and fuming sulphuric acid[1,2], palladous chloride[1,2], palladous chloride and phosphomolybdic acid (molybdenum blue)[1], ammoniacal silver nitrate[1,2], and silver permanganate[2].

These have been examined to obtain a suitable qualitative test, but in all cases the reagents used are sensitive to other reductants which are commonly encountered in qualitative analysis.

It is therefore necessary to eliminate this possible interference completely or to choose a reagent which give a different response to carbon monoxide from that which it gives to gases such as hydrogen, hydrogen sulphide, or sulphur dioxide.

---

* Part XIV, Mikrochim. Acta [Wien] **1960**, 12.

The reagent used must also be sufficiently sensitive to detect carbon monoxide after the removal of hydrogen chloride, bromine, or iodine liberated by the action of concentrated sulphuric acid on mixtures of, for example, formate and bromide, where most of the carbon monoxide is evolved with the hydrogen bromide and bromine.

The investigations carried out show that a solution of palladous chloride in very dilute hydrochloric acid can satisfy these requirements. When used as indicated below it gives a distinctive blue-grey colour with carbon monoxide, whereas hydrogen and hydrogen sulphide produce a brownish-black stain, and sulphur dioxide will only produce a brown stain after prolonged exposure. It is sensitive to small quantities of carbon monoxide.

Experimental

Reagent

0.1% Palladous chloride in 0.5% (*v*/*v*) hydrochloric acid. This solution will keep for at least 3 months in a dark bottle.

Method

About 10 mg of the substance is heated with 10 drops of concentrated sulphuric acid in a small test tube. When the reaction mixture is hot, one drop of the reagent is spotted on to a small piece of filter paper which is placed over the mouth of the test tube. If carbon monoxide is evolved a blue-grey spot appears within one minute (usually in a few seconds).

If hydrogen sulphide (or hydrogen or sulphur dioxide) is evolved with dilute acid, then about 10 mg of the sample is treated with dilute sulphuric acid until the evolution of gas is apparently complete. Concentrated H_2SO_4 is then added, in sufficient quantity, and the test is carried out as described.

This procedure is necessary because the brownish-black stain produced by H_2S would otherwise mask the blue-grey produced by carbon monoxide.

If hydrogen chloride, bromine or iodine, is evolved when the substance is heated with concentrated sulphuric acid, a fresh 10-mg portion should be heated gently with the acid in a 5-ml beaker until all the halogen, or hydrogen halide, has been evolved. The solution is then transferred to a small test tube and heated more strongly while the test is carried out.

Nitrous fumes from nitrate produce a yellow stain which does not, however, mask the stain due to carbon monoxide.

The procedure has been applied, successfully, by students who were not familiar with the test, and whose knowledge of qualitative analysis was insufficient to enable them to deceive themselves as to the probability of a positive result.

Summary

The classical method of detecting carbon monoxide evolved during qualitative analysis by igniting it and observing the characteristic blue flame is not usually successful on the semi-micro scale. An alternative method of detection is described, using the reduction of a 0.1% solution of palladous chloride. Methods of overcoming interference by other gases are also suggested.

Zusammenfassung

Die klassische Methode zum Nachweis der Kohlenmonoxydentwicklung im qualitativen Analysengang durch Verbrennen mit charakteristisch blau gefärbter Flamme ist im Halbmikromaßstab gewöhnlich nicht anwendbar. Ein anderes Nachweisverfahren wurde beschrieben, das auf der Reduktion einer 0,1%igen Palladium(II)-chloridlösung beruht. Die Beseitigung von Störungen durch andere Gase wird angegeben.

Résumé

La méthode classique de détection de l'oxyde de carbone lors de la mise en œuvre de l'analyse qualitative par ignition et observation de la flamme bleue caractéristique n'est généralement pas utilisable dans le domaine semi-microanalytique. Description d'une variante basée sur la réduction d'une solution à 0,1% de chlorure palladeux. L'auteur suggère également des méthodes qui permettent d'éliminer les perturbations apportées par la présence d'autres gaz.

References

[1] *F. D. Snell* and *C. T. Snell*, Colorimetric Methods of Analysis, Vol. 2, 3rd ed. New York: Van Nostrand. 1949.

[2] *G. Charlot*, Qualitative Inorganic Analysis. A New Physico-Chemical Approach. New York: Wiley. 1954.

Aus dem Forschungsinstitut für Pharmazie und Biochemie, Prag

Beitrag zur Mikroalkoxylbestimmung

Von

Břetislav Buděšínský und **Jiří Körbl**

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 18. Januar 1960)

Die Alkoxylbestimmung nach *Zeisel*[1] in der Modifikation von *Vieböck* und *Schwappach*[2,3] gehört zu den bedeutsamsten Methoden der organischen Gruppenanalyse. Eine beträchtliche Zahl von Veröffentlichungen zeugt von dem Interesse, das der Entwicklung dieser Methode immer noch gewidmet wird. Die neueren Arbeiten betreffen sowohl das Bedürfnis nach geeigneten Lösungsmitteln für schwerlösliche Substanzen, als auch die Frage der Absorptionsmittel für Jodwasserstoffsäure und Jod und die Probleme der Apparatur. Die Tendenz dieser Entwicklung ist, die Methode möglichst allgemein anwendbar zu machen, ihre Genauigkeit zu steigern, die dafür nötige Zeit zu verkürzen und sie möglichst sicher zu gestalten.

In Einklang mit dieser Tendenz untersuchten wir die Fehler, die mit der Reduktion des überschüssigen Broms durch Ameisensäure zusammenhängen, und verglichen die Anwendung einiger flüssiger Absorptionsmittel für Jod und Jodwasserstoffsäure. Auf Grund der dabei festgestellten Tatsachen wurde eine verbesserte Modifikation des Verfahrens ausgearbeitet. Es wird auch ein neuer Apparat vorgeschlagen, der im Vergleich mit den bisher beschriebenen ein schnelleres und bequemeres Arbeiten ermöglicht.

Experimenteller Teil

Apparatur

Der vorgeschlagene Mikroalkoxylapparat (Abb. 1) ist im Zusammenhang mit der Erläuterung seiner Funktion näher beschrieben.

Reagenzien

Natriumthiosulfat, 0,02-n;
Schwefelsäure, 2-n;
Stärkeindikator (dargestellt in der üblichen Weise);
Jodwasserstoffsäure (d = 1,7; dargestellt nach *Samsel* und *McHard*[4]);

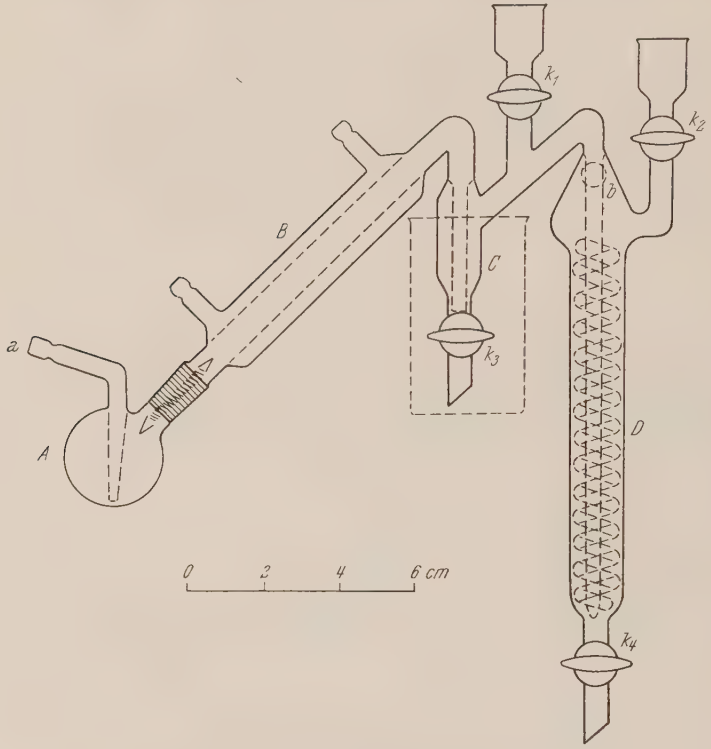


Abb. 1. Apparat für Mikroalkoxylbestimmung

Phenol;
Ameisensäure, 85%ig;
Kaliumjodid;
Glühlampenstickstoff aus einer Stahlflasche;
Absorptionslösung für Alkyljodide: 20 g Natriumacetat (Trihydrat) und 1,0 ml Brom werden in 190 ml Eisessig gelöst;
Absorptionslösungen für Jod und Jodwasserstoffsäure (Waschlösungen): Natriumantimonyltartrat, 15%ige Lösung. Ascorbinsäure mit Bleiacetat 1 : 2, 12%ige Lösung. Natriumthiosulfat mit Cadmiumsulfat 1 : 1, 15%ige Lösung. Aus diesen Stammlösungen wurden durch Verdünnen Lösungen niedrigerer Konzentration vorbereitet.

Alle benützten Chemikalien hatten den Reinheitsgrad „pro analysi". Die Reinheit der Alkoxylverbindungen, die als Testsubstanzen dienten, wurde elementaranalytisch kontrolliert.

Fehlerquellen bei der Alkyljodidtitration nach Vieböck und Schwappach

Es ist zweckmäßig, die von *Vieböck* und *Schwappach*[2,3] modifizierte Methode von *Leipert*[5] vom Standpunkt der möglichen Fehlerquellen etwas näher zu betrachten.

Bei ungenügender Konzentration von Natriumacetat und Wasser in der Absorptionslösung kann die Reaktionsfolge (1) bis (3)

$$R \cdot J + CH_3COO^- \rightleftharpoons CH_3COOR + J^-, \quad (1)$$

$$J^- + Br_2 \rightleftharpoons JBr + Br^-, \quad (2)$$

$$JBr + 2\,Br_2 + 6\,CH_3COO^- + 3\,H_2O \rightleftharpoons JO_3^- + 5\,Br^- + 6\,CH_3COOH \quad (3)$$

teilweise bei Gl. (2) stehenbleiben. Dies verursacht ähnlich wie Mangel an Brom, der jedoch einen groben und wegen der Entfärbung der Absorptionslösung sehr leicht erkennbaren Fehler darstellt, zu niedrige Resultate.

Die wichtigste Fehlerquelle hängt jedoch mit der Behandlung der Reaktionslösung mit Ameisensäure zusammen. Es kommt sehr leicht vor, daß zur Beseitigung des überschüssigen Broms zu viel Ameisensäure benützt wird, so daß bei Zugabe der Schwefelsäure [Gl. (4)] die durch Säure katalysierte

$$JO_3^- + 5\,J^- + 6\,H^+ \rightleftharpoons 3\,J_2 + 3\,H_2O, \quad (4)$$

$$3\,H \cdot COOH + JO_3^- \rightleftharpoons 3\,CO_2 + J^- + 3\,H_2O \quad (5)$$

Reaktion (5) das zulässige Ausmaß überschreitet. Die Lösung wird dann nach dem Ansäuren gelb und die Resultate zu niedrig. Dagegen kommt bei unvollkommener Reduktion ein positiver Fehler zustande, besonders dann, wenn das in der Atmosphäre des Kolbens befindliche Brom nicht miterfaßt wird. Allerdings kann dieser Fehler durch den vorangehenden teilweise ausgeglichen werden; nichtsdestoweniger stellt die Ameisensäurezugabe den kritischen Punkt der Methode dar und wir haben uns in unserer Arbeit auf seine Beseitigung konzentriert. Wir haben auf das individuelle Zutropfen der konz. Ameisensäure mit der empirischen Schätzung des Endpunktes der Reduktion verzichtet und die Möglichkeit der Zugabe immer gleicher Mengen Ameisensäure geprüft.

Zu 6 ml der Absorptionslösung wurde eine veränderliche Menge verd. Ameisensäure (1 : 40, das heißt zirka 2,1%ig) zugegeben, kräftig durchgeschüttelt, um auch die Bromdämpfe zur Reaktion zu bringen, und im übrigen wie unten angegeben verfahren. In einer anderen Versuchsreihe wurden vor der Ameisensäure wechselnde Mengen 0,03-m KJ zugegeben. Die Ergebnisse aller dieser Versuche sind in der Tabelle 1 zusammen-

gefaßt, woraus sich 1,5 ml verd. Ameisensäure als optimale Menge ergeben. Wie ersichtlich, genügt diese Menge für die Reduktion immer und der mögliche Überschuß ist ohne Gefahr für die Richtigkeit der Ergebnisse. Die Lösung wurde nach dem Ansäuren niemals gelb (auch nicht bei den eigentlichen Analysen).

Tabelle 1. Fehler bei der Reduktion des überschüssigen Broms durch Ameisensäure

ml $\frac{1}{3} \cdot 10^{-2}$-m KJ	ml 2,1% $H \cdot COOH$	ml 0,02-n $Na_2S_2O_3$	Fehler in ml	Farbe der Lösung nach dem Ansäuren
0,00	0,00	60,00	60,00	gelb
	0,50	15,00	15,00	gelb
	1,00	2,11	+ 2,11	gelb
	1,25	0,72	+ 0,72	farblos
	1,50	0,01	+ 0,01	farblos
	2,00	0,02	+ 0,02	farblos
	5,00	0,01	+ 0,01	farblos
5,00	1,50	5,02	+ 0,02	farblos
	1,75	5,00	± 0,00	farblos
10,00	0,50	13,64	+ 3,64	gelb
	1,00	11,50	+ 1,50	gelb
	1,25	10,50	+ 0,50	farblos
	1,50	10,00	± 0,00	farblos
	1,75	10,00	± 0,00	farblos
	2,00	9,95	— 0,05	farblos
	5,00	9,91	— 0,09	farblos
15,00	1,50	15,00	± 0,00	farblos
	1,75	15,01	+ 0,01	farblos

Vergleich einiger Waschlösungen

Im Laufe der letzten 70 Jahre wurde eine ganze Reihe sowohl fester als auch flüssiger Absorptionsmittel für die während der Alkyljoddestillation mitgerissenen Jod- und Jodwasserstoffdämpfe vorgeschlagen[6–9]. Ganz allgemein betrachtet ist es schwer zu entscheiden, ob festes oder flüssiges Absorptionsmittel vorzuziehen ist. Falls in der Woche nur einige wenige Analysen verlangt werden, ist es unserer Meinung nach doch besser, Flüssigkeiten anzuwenden. Diese einzufüllen, ist bei geeigneter Konstruktion des Apparates sehr einfach und bequem, so daß jede Analyse ohne Schwierigkeiten immer mit einer frischen Füllung durchgeführt werden kann. Dagegen backen feste Absorptionsmittel, obwohl sie auch eine höhere Kapazität aufweisen, oft schon nach 14 Tagen eines unregelmäßigen Betriebs fest, so daß sie manchmal mühsam ausgetauscht werden müssen, ohne daß ihre volle Kapazität erschöpft wäre.

Bei der Zusammenstellung der Waschlösungen müssen gewisse Gesichtspunkte in Betracht gezogen werden, um möglichst optimale Bedingungen zu schaffen. Es ist erwünscht, die Kapazität der Waschlösung hochzuhalten; sie hängt von der Konzentration des Absorptionsmittels und von der Menge der Waschlösung ab. Die erreichbare Konzentration ist natürlich durch die Löslichkeit der benützten Stoffe beschränkt. Anderseits steigt mit der Konzentration der Waschlösung ganz allgemein auch die unerwünschte Absorption des Alkyljodids an. Die Gesamtmenge der Waschlösung soll womöglich klein sein, um die Absorption des Alkyljodids vernachlässigbar gering zu halten; das p_H der Lösung soll niedrig sein, um die Hydrolyse zu unterdrücken. Die Kapazität der Waschlösung

Tabelle 2. Wirksamkeit einiger Waschlösungen bei der Äthoxylbestimmung in Phenacetin (ber. 25,14% C_2H_5O)

Absorptionsmittel	Konzentration der Waschlösung in %	Gefunden C_2H_5O*	Fehler in %
Natriumthiosulfat + Cadmiumsulfat (1 : 1)	3	25,45	+ 0,31
	5	25,22	+ 0,08
	8	24,75	— 0,39
	12	23,42	— 1,72
Natriumantimonyltartrat	5	25,67	+ 0,53
	8	25,16	+ 0,02
	10	25,13	— 0,01
	15	24,50	— 0,64
Ascorbinsäure + Bleiacetat (1 : 2)	6	25,11	— 0,03
	8	24,75	— 0,39
	12	24,28	— 0,86

* Durchschnittswert von drei Bestimmungen.

ist demnach durch die Menge und durch die Konzentration des Absorptionsmittels begrenzt, bei der die Absorption des Alkyljodids gerade noch vernachlässigbar erscheint.

Wie aus neueren Arbeiten[7–9] hervorgeht, enthalten die wichtigsten Waschlösungen Cadmiumthiosulfat oder Natriumantimonyltartrat. Wir haben diese Absorptionsmittel und außerdem noch Ascorbinsäure mit Bleiacetat, deren Vermögen, Jod und Jodwasserstoff zu binden, wohl bekannt ist, verglichen. Es wurde ähnlich wie bei der eigentlichen Analyse verfahren, mit Phenacetin als Testsubstanz, nur die Konzentration einzelner Waschlösungen wurde geändert. Soweit es sich um Mischungen handelte, blieb dabei das gegenseitige Verhältnis der Bestandteile unverändert. Dieses Verhältnis wurde so gewählt, daß etwa die gleiche Kapazität für Jod und für Jodwasserstoff gewährleistet war. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 2 zusammengestellt. Daraus ist leicht zu

entnehmen, daß für Cadmiumthiosulfat 4%, für Natriumantimonyltartrat 10% und für Ascorbinsäure in der Mischung mit Bleiacetat 6% die maximal zulässigen Konzentrationen darstellen. Entsprechend der obigen Überlegung liegen bei Natriumantimonyltartrat die Verhältnisse am günstigsten.

Natürlich würde eine Verlängerung der Destillationszeit oder eine Änderung des Stickstoffstromes zu anderen Werten führen; unter anderen Umständen könnte sich auch die Löslichkeit der Alkyljodide anders auswirken. Mit Rücksicht auf die Zeitökonomie der Bestimmung sind jedoch gerade die von uns gemessenen Werte von Interesse.

Alkoxylbestimmung

Als Lösungsmittel wurden Phenol, Acetamid und Essigsäureanhydrid geprüft. Dieses erwies sich als völlig ungeeignet (vgl. [9]), weil es sich im Reaktionsmedium zu Essigsäure umsetzt, was eine beträchtliche Siedepunktserniedrigung zur Folge hat. Am besten bewährte sich Phenol. Es wurde auch festgestellt, daß bei der Methoxyl- und Äthoxylbestimmung etwaiges Erwärmen des Waschgefäßes überflüssig ist, während bei höheren Alkoxylen (bis n-Butoxyl) die Anwendung eines Wasserbades (95° C) unentbehrlich scheint.

Auf Grund aller gewonnenen Erkenntnisse ergab sich folgendes Verfahren:

In den Reaktionskolben *A* des Apparates (s. Abb. 1) werden etwa 100 mg Phenol, 30 mg roter Phosphor und 2 ml Jodwasserstoffsäure vorgelegt. Vor Beginn der Bestimmung muß die Reaktionsflüssigkeit farblos, höchstens ganz schwach gelblich sein. Bei einer guten Jodwasserstoffsäure wird dies durch 10 Minuten langes Kochen im Apparat unter Rückfluß erzielt. Danach wird der Reaktionskolben entfernt, die Mündung des Rohres *b* mit einer Wasserstrahlpumpe verbunden und die Apparatur durch Eintauchen des Kühlerendes zuerst in konz. Salzsäure, dann in Wasser und zuletzt in redest. Wasser unter gleichzeitigem Absaugen rasch und bequem gereinigt. Das Kühlerende wird von anhaftendem Wasser befreit.

Nun wird die Einwaage (3 mg) in den Kolben *A* eingebracht, der Kühler mit Wasser gefüllt, ohne dieses durchfließen zu lassen (der Wasserleitungshahn muß unbedingt dicht sein, sonst ist die Verbindung mit dem Kühler zu unterbrechen!), in das Gefäß *C* wird durch den Hahn k_1 1 ml 10%ige Natriumantimonyltartratlösung und in das Gefäß *D* durch den Hahn k_2 6 ml Absorptionslösung zufließen gelassen. Das Gefäß *D* ist, um die Absorption zu erleichtern, mit einer Glasspirale versehen. Der Hahn k_1 wird geschlossen, der Hahn k_2 bleibt offen, das Röhrchen *b* wird mit einem mäßigen Vakuum (Wasserstrahlpumpe) verbunden, um

das Entweichen der Bromdämpfe in die Atmosphäre zu verhindern. Danach wird bei *a* Stickstoff mit einer Strömungsgeschwindigkeit von 25 ml/min (das heißt etwa zwei Blasen in der Sekunde im Blasenzähler) zugeführt. Der Reaktionskolben wird mit einem Mikrobrenner (die Flamme etwa 1 cm hoch) oder mit einer Heizplatte erwärmt. Bei Verwendung eines Brenners muß die Flamme gegen Zugluft geschützt werden.

Nach 15 Minuten Kochen wird durch den Hahn k_4 die Absorptionslösung aus dem Gefäß *D* in einen 50-ml-Schliffkolben, in den 10 ml 20%ige Natriumacetatlösung vorgelegt wurden, fließen gelassen. Durch den Trichter und den Hahn k_2 wird mit 10 ml redest. Wasser nachgespült. Die Lösung im Kolben wird gut durchgemischt und mit 1,5 ml 2,1%iger Ameisensäure versetzt; der Kolben wird verschlossen und so lange geschüttelt, bis die Lösung farblos wird. Danach werden 5 ml 2-n H_2SO_4 und 0,1 g Kaliumjodid zugegeben und nach 5 Minuten mit 0,02-n $Na_2S_2O_3$ titriert.

Bei der C_3-C_4-Alkoxylbestimmung wird das Waschgefäß *C* mit Hilfe eines Wasserbades auf 95° C gehalten. Das Absorptionsgefäß *D* muß dabei mittels einer Asbestplatte abgeschirmt werden.

Der Blindwert beträgt etwa 0,02 ml 0,02-n $Na_2S_2O_3$ und hat deshalb keinen merkbaren Einfluß auf die Ergebnisse, so daß er nicht berücksichtigt werden muß. Das Reaktionsgemisch reicht für etwa fünf Analysen, soweit keine Anomalien bei der Durchführung eintreten. Die Waschlösung wird vor jeder Analyse erneuert. Gelbwerden der Waschlösung (Natriumantimonyltartrat) oder Bildung eines orangefarbenen Niederschlages ist gewöhnlich ohne Einfluß auf die Ergebnisse. Erst wenn die Färbung dunkelorange oder gar rotbraun wird, ist die Absorptionskapazität zweifellos überschritten und die Analyse muß unter guter Kontrolle des Kochens der Reaktionsflüssigkeit wiederholt werden.

Diskussion

Die beschriebene, sehr rasche und bequeme Methode der Alkoxylbestimmung ist in unserem Mikrolaboratorium schon mehr als 2 Jahre in Betrieb. Während dieser Zeit wurden mehr als 300 verschiedene Stoffe mit einer Genauigkeit analysiert, die nur selten die Grenze $\pm$ 0,3% überschritt. Niemals begegneten wir grundsätzlichen Schwierigkeiten, die die Alkoxylbestimmung verhindert hätten. Damit soll allerdings nicht gesagt werden, daß bei gewissen Stoffen nicht auch längeres Kochen, als angegeben, nötig war. Die Verlängerung der Reaktionszeit ist jedoch leicht möglich, nur muß während dieser Zeit kaltes Wasser durch den Kühler fließen, um die Kapazität der Waschlösung zu schonen.

Besondere Fälle eines anomalen Verhaltens bei der Alkoxylbestimmung, z. B. bei gewissen Diphenyläthanderivaten, die schon früher erkannt

wurden[10], bleiben durch die Einführung der neuen Methode allerdings unberührt, denn der Grund dafür liegt außerhalb des Prinzips der Methode.

Bei flüchtigen Stoffen ist es notwendig, die Reaktion mit Jodwasserstoffsäure gesondert durchzuführen, mit Vorteil in dem von *Kirsten*[11] beschriebenen Röhrchen, jedoch mit einem etwas kleineren äußeren Durchmesser (7 mm). Das ganze Röhrchen wird dann in den Reaktionskolben des Apparates gegeben.

Gegen die flüssigen Waschmittel wird oft eingewendet[9,12,13], daß eine gewisse Menge des Alkyljodids infolge seiner Löslichkeit zurückgehalten wird. *Inglis*[8] hat gezeigt, daß der dadurch verursachte Fehler vernachlässigbar ist, wenn das Gesamtvolumen der Waschflüssigkeit niedrig genug (1 ml) bleibt. Diese Bedingung ist auch bei unserer Modifikation erfüllt. Von den von uns geprüften Absorptionsmitteln bewährte sich Natriumantimonyltartrat am besten. Das von *Inglis*[8] vor kurzem empfohlene Cadmiumthiosulfat war weniger vorteilhaft. Als Nachteil muß auch seine Unbeständigkeit erwähnt werden. Beide Stammlösungen müssen dementsprechend getrennt aufbewahrt werden.

Die Zugabe stets gleicher Mengen verd. Ameisensäure zur Reduktion des überschüssigen Broms an Stelle unkontrollierter Mengen konz. Ameisensäure brachte die Überwindung des bisherigen kritischen Punktes der Methode; wir benützen nun dieses Prinzip auch bei der Jodbestimmung nach *Schöniger*[14] mit vollem Erfolg.

Zusammenfassung

Es wurde eine neue Modifikation der Mikroalkoxylbestimmung beschrieben. Auf Grund des Studiums der Fehlerquellen der Alkyljodidtitration nach *Vieböck* und *Schwappach*, wurde die Ameisensäurezugabe als kritischer Punkt der Methode erkannt. Statt ungenaue, auf empirischer Schätzung des Endpunktes beruhende Mengen konz. Ameisensäure zuzutropfen, wurde die Zugabe immer gleicher Mengen einer verd. Lösung (2,1%) als wesentlich erkannt.

Flüssige Absorptionsmittel für Jod und Jodwasserstoff, nämlich Lösungen von Natriumantimonyltartrat, Cadmiumthiosulfat und Ascorbinsäure im Gemisch mit Bleiacetat wurden einem Vergleich unter den Bedingungen der eigentlichen Analyse unterworfen und das erste Reagens als das vorteilhafteste bestätigt.

Die Apparatur wurde so konstruiert, daß bequemes und schnelles Umfüllen der Waschlösung ebenso gut möglich ist, wie die Reinigung des Apparates und die Ausführung der Analyse selbst. Diese wird ausführlich beschrieben. Es wird mit Phenol als Lösungsmittel gearbeitet. Die Einwaage beträgt etwa 3 mg und eine Analyse dauert ungefähr 30 Minuten.

Summary

A new modification of the micro determination of alkoxy is described. The added formic acid was found to be the critical point of the method on the basis of the study by *Vieböck* and *Schwappach* of the source of the errors in the alkyl iodide titration. Instead of dropping in inexact amounts of concentrated formic acid, based on empirical estimation of the endpoint, it was found that an essential factor is the addition of constant amounts of a dilute solution (2.1%).

Liquid absorbents for iodine and hydrogen iodide, namely solutions of sodium antimonyl tartrate, cadmium thiosulfate and ascorbic acid in mixture with lead acetate were compared under the conditions of the actual analysis; the first reagent was found to be the best.

The apparatus was constructed in such manner that convenient and rapid refilling of the wash solution is just as possible as the cleansing of the apparatus and the carrying on of the analysis itself. Phenol was used as solvent. The procedure is described in detail. The samples weighed around 3 mg; approximately 30 minutes are required for one analysis.

Résumé

Description d'une nouvelle modification du microdosage des alcoxyles. Sur la base de l'étude des sources d'erreurs du titrage de l'iodure d'alcoyle d'après *Vieböck* et *Schwappach*, il est apparu que le point critique était l'addition d'acide formique. Les auteurs ont reconnu qu'il était important de toujours ajouter la même quantité d'une solution diluée d'acide formique (2,1%) au lieu d'ajouter goutte à goutte cet acide concentré avec estimation empirique du point final.

La comparaison de solutions absorbantes de l'iode et de l'acide iodhydrique telles que les solutions de tartrate d'antimonyle et de sodium, de thiosulfate de cadmium et d'acide ascorbique en mélange avec de l'acétate de plomb a montré que le réactif le plus avantageux était la première d'entre elles.

L'appareil est construit de telle façon que le transvasement de la solution de lavage soit aussi commode et aussi rapide que le nettoyage de l'appareil et l'exécution de l'analyse proprement dite. Il est décrit en détails. La détermination est effectuée avec le phénol comme solvant. La pesée s'élève à 3 mg et la durée d'une analyse est d'environ 30 minutes.

Literatur

[1] *S. Zeisel*, Mh. Chem. **6**, 989 (1885).
[2] *F. Vieböck* und *A. Schwappach*, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 2818 (1930).
[3] *F. Vieböck* und *C. Brecher*, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 3207 (1930).
[4] *E. P. Samsel* und *J. A. McHard*, Ind.Eng.Chem., Analyt. Ed. **14**, 750 (1942).
[5] *T. Leipert*, Mikrochem., Pregl-Festschrift 266 (1929).
[6] *A. Elek* in *J. Mitchell* Jr., *I. M. Kolthoff* u. a., Organic Analysis, Bd. I. New York: Interscience. 1953. S. 67.
[7] *R. Belcher*, *J. E. Fildes* und *A. J. Nutten*, Analyt. Chim. Acta **13**, 16 (1955).
[8] *A. S. Inglis*, Mikrochim. Acta [Wien] **1957**, 677.
[9] *M. Večeřa* und *A. Spěvák*, Chem. Listy **52**, 1520 (1958); Coll. Czechoslov. Chemic. Commun. **24**, 413 (1959).
[10] *R. L. Huang* und *F. Morsingh*, Analyt. Chemistry **24**, 1359 (1952).
[11] *W. Kirsten* und *S. Ehrlich-Rogozinsky*, Mikrochim. Acta [Wien] **1955**, 786.
[12] *F. Franzen*, *W. Hegemann* und *W. Disse*, Mikrochem. **39**, 277 (1952).
[13] *A. E. Heron*, *R. H. Reed*, *H. E. Staff* und *H. Watson*, Analyst **1954**, 674.
[14] *W. Schöniger*, Mikrochim. Acta [Wien] **1955**, 123; **1956**, 869.

Aus dem Analytischen Institut der Universität Wien

Ein Beitrag zur Extraktion des Urans*

Von

V. Pfeifer und **F. Hecht**

(Eingegangen am 20. Januar 1960)

Die Ätherlöslichkeit des Uranylnitrats wurde in unserem Laboratorium bei analytischen Arbeiten bereits weitgehend ausgenützt[1–3]. Die mehrstündige Extraktion, die wegen des relativ niedrigen Verteilungskoeffizienten[4] notwendig ist und außerdem einen gewissen apparativen Aufwand verlangt, macht die Methode jedoch wieder umständlich.

Diese Nachteile fallen weg, wenn an Stelle des Äthers andere organische Lösungsmittel verwendet werden, die das Uranylnitrat mit einem so hohen Verteilungskoeffizienten aufnehmen, daß ein einmaliges Ausschütteln im Scheidetrichter genügt. Dazu eignen sich unter anderem Methylisobutylketon[5], Äthylacetat[6], besonders aber Tributylphosphat (TBP), das auch in der vorliegenden Untersuchung verwendet wurde.

Der Extraktionsmechanismus wurde bereits von *Moore*[7] und *Hahn*[8] weitgehend untersucht. Andere grundlegende Arbeiten erfolgten durch *Warf*[9], *Wright*[10,11], *Bartlett*[12] und andere[13–15], während die verschiedenen Verteilungskoeffizienten hauptsächlich durch *Peppard* und Mitarbeiter[16–18] untersucht wurden.

Für routinemäßige Urananalysen ist das TBP bereits von verschiedenen Seiten angewendet worden; dabei wurde das Uran z. B. mittels organischer Reagenzien sowohl im Extrakt selbst[19–21] als auch erst nach der Rückextraktion aus der organischen Phase nach den verschiedenen kolorimetrischen Methoden[22–24] bestimmt. Auch polarographische Methoden wurden angewendet, meist jedoch nur für größere Uranmengen[25–27].

Auch die vorliegende Untersuchung bediente sich hauptsächlich der polarographischen Uranbestimmung, die in unserem Laboratorium entwickelt worden war[28]. Dabei waren Versuche, das Uran direkt nach der

* Aus der Dissertation von *V. Pfeifer*, Universität Wien (approbiert am 12. Juni 1959).

Ätherextraktion polarographisch zu bestimmen, mißlungen, so daß eine zweite Extraktion oder eine Säulenoperation (Ionenaustauscher) angeschlossen werden mußte. Ähnlich verhielt es sich auch bei den ersten Versuchen mit TBP, doch konnten wir hier zu einem Erfolg gelangen. Die TBP-Methode hat außerdem den Vorteil, einfacher und vor allem zeitsparender zu sein.

I. Inerte Lösungsmittel

Bei der TBP-Extraktion muß, wie übrigens bei allen angeführten Methoden, die wäßrige Phase hohe Säure- oder Salzkonzentrationen aufweisen, wenn man das Uran durch einmaliges Ausschütteln quantitativ gewinnen will. Bei Verwendung von reinem, 100%igem TBP werden dabei verschiedene Elemente in geringeren (Fe, Cu, Bi, S. E.) oder größeren Mengen (Th, Zr) mitextrahiert. Man verdünnt daher das TBP mit organischen Lösungsmitteln, wobei die Verteilungskoeffizienten der meisten Elemente stark absinken, ohne daß man dabei allzuviel Uran verliert. Dadurch sowie durch mehrmaliges Waschen der organischen Phase lassen sich die meisten der mitextrahierten Elemente leicht wieder entfernen.

Ein anderer Grund für die Verdünnung mit organischen Lösungsmitteln liegt in der hohen Viskosität des TBP; sie beträgt über 3 cP. Die dadurch mitbedingte schlechte Phasentrennung läßt sich durch Vermischen mit organischen Lösungsmitteln wesentlich verbessern. Man findet in der Literatur Angaben über Tetrachlorkohlenstoff, Xylol, verschiedene Äther, höhere Ketone, Isooctan u. a. Verschiedene davon erwiesen sich jedoch bei orientierenden Versuchen wegen langsamer Phasentrennung (Xylol), Flüchtigkeit oder Mischbarkeit mit starken Säuren (Äther) als wenig geeignet, andere wieder (Normalheptan, Isooctan) waren schwer in genügender Reinheit erhältlich.

Die meisten Versuche wurden daher anfangs mit Benzol und Diisopropyläther durchgeführt, da sie etwa eine Mittelstellung einnehmen. Dann wurde auch (vermutlich erstmalig) Cyklohexan angewendet, da es eine gute Phasentrennung gibt und leicht in genügender Reinheit zu erhalten ist; auch zeichnet es sich durch geringe Flüchtigkeit sowie Beständigkeit gegen starke Säuren aus.

Angewendet wurde technisches, nicht weiter gereinigtes TBP; es wurde mit dem vierfachen Volumen Isopropyläther, Benzol bzw. Cyklohexan verdünnt. Während der Äther vor Gebrauch destilliert werden mußte, war dies bei Cyklohexan nicht notwendig.

Bei den ersten Versuchen wurde die wäßrige Phase, mit Aussalzmittel versetzt, jeweils mit dem gleichen Volumen der organischen Mischung extrahiert. Befriedigende Resultate wurden jedoch auch erhalten, wenn die Menge des Extraktionsmittels herabgesetzt wurde. Es gelang sogar,

mit 1 Teil der organischen Phase auch aus dem 10- und 20fachen Volumen wäßriger Phase das Uran quantitativ zu extrahieren. Bei allen folgenden Versuchen wurden dann je 20 ml der organischen Mischung ohne Rücksicht auf das Volumen der zu extrahierenden wäßrigen Lösung verwendet. Dies genügte vollständig für die untersuchten Uranmengen (selbst für 1 mg Uran).

II. Aussalzlösung

In der Literatur findet man Angaben über verschiedene Neutralsalze, wie z. B. Natrium- oder Calciumnitrat und andere, die der Erhöhung der Verteilungskoeffizienten des Urans dienen. Wegen der Analogie der ersten Versuche mit der Ätherextraktion nach *Hahofer*[3] und *Hecht* wurde auch hier eine Eisen-, Calcium- und Natriumnitrat enthaltende Lösung verwendet (geht auf das „Manhattanproject" zurück; Fe wegen der Phosphationen), die jedoch erst dann zu guten Resultaten führte, als eine Säulenoperation mit Anionenaustauscher eingeschaltet wurde; anders war nämlich keine polarographische Uranbestimmung möglich, da die abzutrennenden Eisenmengen zu groß waren.

Dieser Nachteil konnte durch Verwendung von Ammoniumnitrat als Aussalzmittel[2] behoben werden; es läßt sich außerdem vor der Uranbestimmung durch thermische Zersetzung leicht wieder entfernen. Bei Verwendung gesättigter Lösungen wurde jedoch beobachtet, daß sich die Schliffverbindungen leicht verstopften. Daher wurde die Konzentration der Aussalzlösung immer weiter erniedrigt, bis schließlich eine Lösung zustande kam, die nur mehr 4-m an Ammoniumnitrat und 0,5- bis 1-n an Salpetersäure war. Ein weiteres Herabsetzen der Konzentration führte bereits zu geringen Uranverlusten, so daß die genannten Konzentrationen bei allen weiteren Versuchen sowohl als Aussalz- wie auch als Waschlösung verwendet wurden.

III. Rückextraktion

Zum Rückextrahieren des Urans aus der organischen Phase stand eine Reihe von Reagenzien zur Verfügung, die jedoch von vornherein durch den Umstand eingeschränkt wurde, daß das Rückextraktionsmittel entweder die polarographische Bestimmung des Urans nicht stören durfte oder leicht entfernbar sein mußte.

Neutralsalze, wie Natriumcarbonat oder -sulfat, schieden daher aus. Aber auch andere, wie z. B. Ammoniumcarbonat oder -acetat, erwiesen sich trotz ihrer leichten Entfernbarkeit als nur bedingt brauchbar. Bei der neutralen Reaktion werden geringe Mengen Phosphat mit zurückextrahiert, die dann die polarographische Bestimmung, besonders bei kleinsten Uranmengen, stören; auch Sulfate sollen bei der Bestimmung nicht anwesend sein, zumindest nicht in größeren Mengen.

Selbst dest. Wasser liefert keine befriedigenden Resultate, obwohl es sonst alle Bedingungen erfüllen würde. Bei 10 μg U mußte bereits dreimal, bei 20 μg sogar fünfmal mit je 25 ml ausgeschüttelt werden, bevor das Uran quantitativ aus der organischen Phase rückextrahiert war; das Volumen der Lösung wurde dadurch sehr groß.

Der Grund für dieses Verhalten liegt in der Anwesenheit von Salpetersäure, die mit dem TBP einen schwachen, ebenfalls extrahierbaren Komplex gibt. Beim Rückextrahieren geht die Salpetersäure vor dem Uran in die wäßrige Phase über, so daß ein für die Rückextraktion bereits ungünstiger Verteilungskoeffizient erreicht wird; es genügt eine Erhöhung auf $K_{org/aq} = 0{,}2$, um erst nach dreimaligem Ausschütteln eine

Tabelle 1. Organische Säuren als Rückextraktionsmittel

Organische Substanz	Extrahiertes U* in %	
	aus 1-n-Säure	aus 1-m-Säure
Ameisensäure	52	—
Essigsäure	32,2	—
Propionsäure	30,5	—
Phenylessigsäure.....	12,7**	
Oxalsäure.....	100,5	100**
Malonsäure	98,4	101
Bernsteinsäure	99,5***	
Milchsäure	98,6	
Weinsäure	101,5	102,5***
Zitronensäure	100,5***	99***

* Angewendete U-Menge 10 μg.
** Gesättigte Lösungen.
*** Polarogramm schlecht ausgebildet.

befriedigende Ausbeute zu erzielen. Ein weiterer Grund ist in den Verunreinigungen des TBP an Dibutylphosphat (DBP) zu suchen, das auch ohne Aussalzmittel verhältnismäßig hohe Verteilungskoeffizienten für Uran aufweist und dieses daher beim Rückextrahieren hartnäckig zurückhält[29,30].

Dasselbe wie für Wasser gilt auch für verd. Säuren. Nur Fluß- und Phosphorsäure bilden Ausnahmen, da sie mit Uran Komplexe bilden; sie stören daher auch die Extraktion.

Da bestimmte organische Säuren gleichfalls als Komplexbildner bekannt sind, wurden verschiedene von ihnen auf ihre Eignung als Rückextraktionsmittel systematisch untersucht. Tatsächlich erwiesen sich einige als gut brauchbar, da ihre Komplexe mit Uran stärker sind als dessen TBP-Komplex.

Nach erfolgter Überführung des Urans in die organische Phase wurden die Rückextraktionsversuche mit je 25 ml der 1-n bzw. 1-m Lösungen der organischen Säuren vorgenommen. Die Lösungen wurden dann eingedampft und der organische Rückstand verglüht; nach dessen Auflösung in Salpetersäure wurde das Uran schließlich polarographisch bestimmt. Bei mehreren Versuchen waren zwar die Polarogramme etwas schlecht ausgebildet, aber noch immer auswertbar.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Daraus ist zu entnehmen, daß die einfachen Carbonsäuren, die am leichtesten entfernbar sind, schlechte Rückextraktionsmittel bilden; der Grund dafür ist wieder in der Anwesenheit von Salpetersäure bzw. DBP zu suchen. Die anderen sind dagegen als Komplexbildner alle gleich gut geeignet. Da sich die meisten jedoch nur schwer, z. B. durch langwieriges Glühen, vertreiben lassen, kommen nur Oxalsäure, die sich leicht fortsublimieren läßt, und Malonsäure, die sich schon beim schwachen Erhitzen zersetzt, in Frage. Spuren organischer Substanz sind dann durch schwaches Glühen leicht beseitigbar.

Bei den folgenden Versuchen wurde daher nur mehr die Oxalsäure verwendet, genau so wie bei den später durchgeführten Analysen; es wurde eine 1-n Lösung benützt, die sich als völlig geeignet für Uranmengen bis zu 2 mg erwies.

IV. Störungen

Aus dem bis jetzt Gesagten geht hervor, daß die Abtrennung des Urans von den meisten Elementen mit TBP leicht möglich ist. Neben Wolfram und Molybdän (s. weiter unten) wirken nur sehr große Mengen Eisen störend, da selbst oftmaliges Waschen der organischen Phase zu dessen Entfernung noch nicht genügt. Ähnliches gilt auch für Th, Ce und Zr, da sie selbst mit TBP Komplexe bilden; liegen sie in zu großen Mengen vor, ist eine separate Abtrennung nicht zu umgehen. Seltene Erden stören dagegen nicht. Andere Kationen stören erst, wenn sie in einem Gewichtsverhältnis von mehr als $5 \cdot 10^5 : 1$ zum Uran vorliegen.

Von den Anionen stören alle, die als Komplexbildner für Uran bekannt sind, wie z. B. Tartrat, Fluorid, Phosphat u. a. Dieses wirkt auch erst in größeren Mengen störend; so bot die Analyse eines Phosphorites, wie der Tabelle 3 zu entnehmen ist, keine Schwierigkeiten. Außerdem läßt sich Phosphat bei großen Mengen durch Zusatz von Aluminium- oder Eisennitrat maskieren, was auch für geringere Mengen Fluorid gilt.

Sulfate und Chloride stören nicht, wenn ihre Konzentration nicht höher als 0,5-m ist; bei größeren Mengen genügt es, die Ammoniumnitratkonzentration zu erhöhen.

V. Doppelte Extraktion

Um die meisten aufgezeigten Störungen, besonders den großen Kationenüberschuß, ausschalten zu können, mußte eine zweite TBP-Extraktion angeschlossen werden.

Nach Durchführung der ersten Extraktion und Rückextraktion wurde die oxalsaure Lösung eingedampft und die organische Säure zerstört. Der Rückstand wurde mit Salzsäure-Salpetersäure behandelt, mit der Aussalzlösung aufgenommen und die Uranextraktion ein zweites Mal durchgeführt. Die Ergebnisse waren gut, selbst wenn ursprünglich 3 g Eisen(III)-nitrat neben 5 bis 10 μg Uran vorhanden waren.

Tabelle 2. Einfluß von Fremdionen

Element	Menge in mg	Von 10 μg U wiedergefundene Menge in %
Ca	100	99
V	1	98
Zn	100	101
Al	250	101
Fe	250	98,5
	500	101,5
Cr	250	99
Th	0,083	101
	0,415	103,5
Mo	0,1	99
	1,0	112,5*
W	0,1	99
	1,0	109*
Cu	1,0	101,5
PO_4^{3-}	10	99,5
	100	104
SO_4^{2-}	500	99

* Störung durch W bzw. Mo.

Dies machte die Methode allerdings wieder zeitraubend und umständlich, so daß kein Fortschritt erreicht worden war. Um den Zeitaufwand zu verringern, wurde nach einer Vereinfachung gesucht. Diese führte dann zu einer Abänderung der ersten Rückextraktion. An Stelle der Oxalsäure wurde wieder das bereits erwähnte Ammoniumcarbonat verwendet; das hatte den Vorteil, daß die Lösung nicht eingedampft und umständlich weiterbehandelt werden mußte, sondern nach Ansäuern und Versetzen mit gesättigter Aussalzlösung für die zweite Extraktion bereit war. Bei der zweiten Rückextraktion wurde dagegen die oxalsaure Lösung beibehalten. Die Endbestimmung erfolgte wieder polarographisch.

Zur Überprüfung der Methode wurden verschiedene Versuche mit den wichtigsten Kationen und Anionen unternommen, deren Ergebnisse der Tabelle 2 zu entnehmen sind. Daraus ist zu ersehen, daß nur mehr Mo und W in Milligrammengen stören. Die anderen Werte liegen alle innerhalb einer geringen Fehlergrenze, die praktisch vernachlässigt werden kann.

Auch verschiedene Gesteinsanalysen wurden anschließend nach derselben Methode ausgeführt. Dabei wurden auch verschiedene Materialien untersucht, deren Urangehalt bereits von anderer Seite ermittelt worden

war. Die Werte sind einander in Tabelle 3 gegenübergestellt. Den Resultaten ist zu entnehmen, daß die Abweichungen wirklich nur gering sind, die Methode daher genau so leistungsfähig ist wie die wesentlich

Tabelle 3. Durchgeführte Analysen (wolframfrei)

Materialbezeichnung	Uran gefunden μg U/g	Nach anderen Methoden gefunden μg U/g
Gesteinsmehl 5442	380	382
Silikatgestein, Probe „Petr. 53"	27,6	27
„Phosphorit Nr. 10"	28	28,5
Trimmelkam-Kohle (Unterflöz)	373,5*	340—397*

* Gehalt pro Gramm Asche.

mehr Zeit erfordernden Ionenaustauschmethoden. Die Durchführung erfolgte genau nach der zum Schluß angegebenen Arbeitsvorschrift, wobei nur die erste, die Benzoinoximextraktion, weggelassen wurde.

VI. Benzoinoximextraktion

Nach der doppelten Extraktion verursachen nur mehr die beiden Elemente W und Mo größere Schwierigkeiten, da sie selbst in geringsten Mengen die polarographische Uranbestimmung stören. Ihre Menge darf 300 μg nicht überschreiten, wenn der Fehler nicht mehr als 5% betragen soll.

Ist Wolfram allein vorhanden, kann es als Wolframsäure ausgefällt werden; die in Lösung gebliebenen Mengen stören nicht mehr. Molybdän ist dagegen schwieriger zu beseitigen. Eine Extraktion seines Komplexes mit Kaliumäthylxanthogenat ist nicht möglich, da auch Uran damit reagiert[31]. Dagegen läßt es sich in saurer Lösung als Sulfid ausfällen, wenn Uran komplex in Lösung gehalten wird.

Besser geeignet erwies sich dagegen Benzoinoxim (BO), das nach *Knowles*[32] mit W, Mo, Cr, V und Ta Niederschläge bildet, nicht aber mit U; dabei könnten gleich beide störenden Elemente zusammen ausgefällt werden. Versuche in dieser Richtung führten nicht zu befriedigenden Ergebnissen, da nach der Ausfällung noch immer so große Restmengen der beiden Elemente in Lösung vorhanden waren, daß die polarographische Uranbestimmung unmöglich war. Damit wird gleichzeitig die Beobachtung von *Geilmann* und *Bode*[33] bestätigt, wonach etwa 30 μg Mo bei dessen Trennung von Rhenium mittels Benzoinoxims in Lösung bleiben.

Von *Jeffery* stammt die erste Arbeit über die Extrahierbarkeit von W bzw. Mo in Form ihrer Benzoinoximkomplexe mittels Chloroforms[34], der mehrere andere folgten[35,36]. Nach *Goldstein*, *Manning* und *Menis*

läßt sich Mo bis zu 1 mg aufwärts quantitativ extrahieren, während W nur zum Teil in die organische Phase übergeht[37].

Als erstes wurde das Verhalten des Urans bei der Extraktion des Wolframs untersucht. Unter Verwendung von je 10 μg W und U wurde die mit Benzoinoxim versetzte Lösung mit Chloroform extrahiert, die wäßrige Lösung eingedampft, die restliche organische Substanz verglüht und das Uran polarographiert; es konnte quantitativ wiedergefunden werden.

Tabelle 4. Benzoinoxim-Extraktion

Menge Molybdän in mg	% Uran gefunden nach 2maliger TBP-Extraktion	% Uran gefunden nach BO- + TBP-Extraktion
1	160	98,5
2	280	102,5
3	n. a.*	105
4	n. a.	120
Menge Wolfram in mg		
1	150	102
2	250	99
3	n. a.	103,5
4	n. a.	108

* n. a. = nicht auswertbar.

Anschließend wurde die Extraktion auch auf größere Mengen W und Mo ausgedehnt. Nach erfolgter Benzoinoximextraktion wurde das Uran, um die organische Substanz nicht durch Glühen zerstören zu müssen, durch eine einmalige TBP-Extraktion entfernt und polarographisch bestimmt. Die Ergebnisse sind der Tabelle 4 zu entnehmen, wobei die Werte den nach doppelter TBP-Extraktion erhaltenen gegenübergestellt werden. Daraus folgt, daß selbst 3 mg der beiden Elemente nur eine geringfügige Abweichung verursachen. Bei doppelter Uranextraktion werden die Fehler natürlich noch weiter verringert. Anderseits täuschen größere Mengen Mo und W Uran vor.

Tabelle 5. Urananalysen von Karlsteiniten*

Material	Urangehalt in μg/g	Nach anderen Methoden gefunden
Karlsteinit 2	24,5	18—22
Karlsteinit 3	4,5**	2,5—9
Thuresit 4	7,6	7—10
Karlsteinit 5	20,6	7— 9
Titanit Mischgranit 11	10	6—15

* Silikatgesteine aus der Umgebung von Karlstein, Niederösterreich.

** Polarogramm etwas schlecht ausgebildet.

Bei späteren Versuchen bzw. Analysen wurde unmittelbar mit einer Lösung des Benzoinoxims in Chloroform (0,25 g in 100 ml) gearbeitet,

was den Vorteil der leichteren Handhabung sowie der besseren Extrahierbarkeit der beiden Elemente zur Folge hatte; die Anwesenheit von Alkohol hatte die Verteilungskoeffizienten wie erwartet erniedrigt. Bei der Durchführung der Analysen wurde die unten angegebene Arbeitsvorschrift genau befolgt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengefaßt. Zu den Vergleichswerten, die nach anderen Methoden (Ätherextraktion und Ionenaustausch) erhalten wurden, ist zu bemerken, daß deren Polarogramme fast durchwegs schlecht ausgebildet waren und die für Wolframstörung typische Form[38] aufwiesen.

VII. Arbeitsvorschrift

A. Benötigte Lösungen

Salpetersäure, konzentriert und verdünnt (1 + 9).

Oxalsäure, 1-n.

Ammoniumnitratlösung, gesättigt.

Ammoniumcarbonatlösung, 10%ig.

Aussalzlösung: 320 g Ammoniumnitrat und 70 ml konz. Salpetersäure in 1000 ml Lösung.

Benzoinoximlösung: 0,25 g α-Benzoinoxim in 100 ml Chloroform.

Tributylphosphatlösung: 50 ml TBP „praktisch" in 250 ml Cyklohexan.

B. Apparatur

Die Messungen erfolgten mit einem Sargent-Polarographen, Modell XXI. Dabei dienten die tropfende Quecksilberelektrode als Kathode und eine Silber-Silberchloridelektrode als Anode.

C. Analysenvorschrift

1. Vorbereitung der Probe: Vom Probematerial werden 0,5 bis 1 g mit der fünf- bis sechsfachen Menge wasserfreien Natriumcarbonats im Platintiegel aufgeschlossen. Nach Zerstören des Carbonats mit Salzsäure wird die Lösung in einer geräumigen Porzellanschale auf dem Wasserbad bis zur vollständigen Trockne eingedampft. Durch mehrmaliges Versetzen mit Salzsäure und Wiedereindampfen wird die Kieselsäure abgeschieden und schließlich abfiltriert. Die Lösung oder ein aliquoter Teil davon wird zur Überführung in die Nitratform zweimal mit wenig konz. Salpetersäure bis zur Trockne eingedampft und schließlich mit 30 ml verd. Salpetersäure aufgenommen.

Sind größere Mengen Wolfram vorhanden, muß die Probe mit Flußund Salpetersäure aufgeschlossen werden. Man behandelt den Rückstand mehrmals mit konz. HNO_3, um die Flußsäure vollständig zu vertreiben, dampft zur Trockne ein und nimmt mit verd. Salpetersäure auf.

2. Benzoinoximextraktion: Nach Überführung der salpetersauren Probelösung in einen 100-ml-Scheidetrichter füllt man mit verd. HNO_3 auf 35 bis 40 ml auf, setzt 5 ml der Benzoinoximlösung zu und schüttelt 1 bis 2 Minuten lang kräftig durch. Nach Phasentrennung wird die Mo und W enthaltende organische Schicht abgelassen und verworfen; man wiederholt die Extraktion noch zwei- bis viermal, bis keine Trübung der organischen Phase mehr zu beobachten ist.

3. Tributylphosphatextraktion: Die zurückbleibende wolfram- und molybdänfreie Lösung wird unmittelbar im Scheidetrichter mit 25 ml gesättigter Ammoniumnitratlösung versetzt und nach kurzem Durchmischen mit 20 ml TBP-Lösung extrahiert. Man läßt die Phasen sich absetzen und entfernt die untere wäßrige Schicht, die nicht mehr gebraucht wird.

Die organische Phase wird nun mit 15 ml der Aussalzlösung versetzt und 1 Minute lang geschüttelt, die Waschlösung abgelassen und das Waschen noch ein- bis zweimal wiederholt.

Zur Rückextraktion des Urans schüttelt man mit 25 ml Ammoniumcarbonatlösung aus und bringt die Carbonatlösung in einen zweiten Scheidetrichter. Dann wird die organische Phase noch mit 5 ml dest. Wasser kurz nachgewaschen und verworfen. Man vereinigt diese letzte Waschlösung mit der Carbonatlösung und säuert unmittelbar im Scheidetrichter vorsichtig (wegen der Schaumbildung durch Kohlendioxydentwicklung!) mit 8 ml konz. Salpetersäure an. Nach Aufhören der Reaktion versetzt man mit 25 ml gesättigter Ammoniumnitratlösung. Damit ist die Lösung für die zweite TBP-Extraktion bereit.

Man schüttelt mit 20 ml der TBP-Lösung aus; die organische Phase wird dann noch ein- bis zweimal mit je 15 ml der Aussalzlösung nachgewaschen, und anschließend das Uran mit 25 ml 1-n Oxalsäure rückextrahiert. Man verwendet wieder 5 bis 10 ml dest. Wasser zum Nachwaschen und vereinigt die Waschflüssigkeit mit der oxalsauren Lösung in einem Meßkolben.

4. Polarographische Bestimmung: Die zu bestimmende Uranmenge soll nicht mehr als 5 μg betragen. Dementsprechend bringt man die ganze Lösung oder einen aliquoten Teil in eine Quarzschale, dampft zur Trockne ein und sublimiert die Oxalsäure vorsichtig fort, so daß nichts verspritzt; zur Entfernung von Spuren organischer Substanz glüht man kurz. Man läßt auskühlen, behandelt den Rückstand mit einigen Milliliter konz. HCl und HNO_3 und dampft wieder zur Trockne ein. Der Eindampfrückstand wird mit 10 ml 0,01-n Salpetersäure aufgenommen, die Lösung in eine Polarographierzelle geeigneter Größe gebracht und das Polarogramm nach Durchperlen von sauerstofffreiem Stickstoff, bei $-0{,}5$ V beginnend, mit 2 V Brückenspannung aufgenommen. Man vergleicht mit einer Eichkurve.

Zusammenfassung

Es wird eine Extraktionsmethode des Urans mittels Tributylphosphats beschrieben, die sich zur Bestimmung geringster Uranmengen eignet und sehr zeitsparend ist. Nach der Rückextraktion wird das Uran auf polarographischem Wege unter Ausnützung der katalytischen Nitratwelle bestimmt.

Nach einer systematischen Untersuchung verschiedener organischer Säuren wurde Oxalsäure als bestes Rückextraktionsmittel erkannt. Durch eine doppelte Extraktion ließ sich dabei Uran selbst von einem sehr großen Kationenüberschuß trennen; nur Wolfram und Molybdän wirkten noch störend, konnten jedoch rasch in Form ihrer Benzoinoximkomplexe extraktiv entfernt werden.

Summary

An extraction method is described for uranium by tributyl phosphate. It is very economical of time and is suited to the determination of slight amounts of uranium. After the back-extraction, the uranium is determined polarographically with the aid of the catalytic nitrate wave.

After a systematic trial of various organic acids, oxalic acid was found to be the best back-extractant. Uranium itself could be separated from a great excess of cation through a double extraction; only tungsten and molybdenum still interfere, but they can be quickly removed by extraction in the form of their benzoin oxime complexes.

Résumé

Description d'une méthode d'extraction de l'uranium par le phosphate tributylique qui convient à la détermination de quantités extrêmement faibles d'uranium et qui permet de gagner un temps important. Après extraction en retour l'uranium est déterminé par polarographie en employant la vague catalytique du nitrate.

Après une recherche systématique parmi différents acides organiques il est apparu que le meilleur réactif d'extraction en retour était l'acide oxalique. Par double extraction l'uranium proprement dit peut ainsi être séparé par d'un grand nombre de cations en excès; seul le tungstène et le molybdène restent gênants; ils peuvent cependant être éliminés rapidement par extraction sous forme de leurs complexes avec la benzoïnoxime.

Literatur

[1] *F. Hecht* und *F. Korkisch*, Mikrochem. **28**, 30 (1939/40).

[2] *F. Hecht* und *A. Grünwald*, Mikrochem. **30**, 279 (1942).

[3] *E. Hahofer* und *F. Hecht*, Mikrochim. Acta [Wien] **1954**, 417.

[4] *A. Norström* und *L. G. Sillén*, Svensk Kem. Tids. **60**, 232 (1948).

[5] *G. A. Booman, W. J. Maeck, M. C. Eliott* und *J. E. Rein*, U. S. Atomic Energy Commission IDO–14437.

[6] *R. J. Guest* und *J. B. Zimmermann*, Dept. of Mines and Techn. Surveys, Mines Branch, Canada, Rad. Div., TR–129/55 (1955).

[7] *R. L. Moore*, U. S. Atomic Energy Commission AECD–3196.

[8] *H. T. Hahn*, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 4625 (1957).
[9] *J. C. Warf*, J. Amer. Chem. Soc. **71**, 3257 (1949).
[10] *W. B. Wright*, U. S. Atomic Energy Comm. Y–838 (1952).
[11] *W. B. Wright*, U. S. Atomic Energy Comm. Y–884 (1952).
[12] *T. W. Bartlett*, U. S. Atomic Energy Comm. K–706 (1951).
[13] *A. E. Bearse, E. G. Bohlmann, G. D. Calkins, R. B. Filbert* und *J. B. Fisher*, U. S. Atomic Energy Comm. BMI–JDS–169 (1949).
[14] *C. V. Ellison, D. E. Ferguson* und *T. C. Runion*, U. S. Atomic Energy Commission ORNL–258 (1949).
[15] *Z. I. Dizdar, O. S. Gal* und *J. K. Rajnvajn*, Bull. inst. nucl. sci., Belgrade **7**, 43 (1957).
[16] *D. F. Peppard* und Mitarbeiter, unveröffentlichte Mitteilung, Argonne National Labor., Lemont, Illinois. 1951.
[17] *D. F. Peppard* und *M. V. Gergel*, U. S. Atomic Energy Comm. ANL–4490 (1950), 64 Seiten.
[18] *D. F. Peppard, G. W. Mason* und *M. V. Gergel*, J. Inorg. Nucl. Chem. **3**, 370 (1957).
[19] *A. C. François*, U. S. Atomic Energy Comm. DOW–150 (1956).
[20] *R. B. Kimball* und *J. E. Rein*, U. S. Atomic Energy Comm. IDO–14380 (1956).
[21] *B. E. Paige, M. D. Elliott* und *J. E. Rein*, Analyt. Chemistry **29**, 1029 (1957).
[22] *A. R. Eberle* und *M. W. Lerner*, Analyt. Chemistry **29**, 1134 (1957).
[23] *R. J. Guest*, Dept. of Mines and Techn. Surveys, Mines Branch, Canada, TR 128/55 (1955).
[24] *Z. I. Dizdar* und *I. D. Obrenović*, Analyst **83**, 177 (1958).
[25] *R. J. Le Strange, M. W. Lerner* und *G. J. Petretic*, U. S. Atomic Energy Commission NYO–2047 (1954).
[26] *D. J. Fisher* und *P. F. Thomason*, Analyt. Chemistry **28**, 1285 (1956).
[27] *H. Menke, G. Herrmann* und *F. Strassmann*, Angew. Chem. **22**, 737 (1957).
[28] *F. Hecht, J. Korkisch, R. Patzak* und *A. Thiard*, Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 1283.
[29] *T. E. Hicks* und *D. C. Stewart*, U. S. Atomic Energy Comm. UCRL–861 (1950).
[30] *D. C. Stewart* und *W. C. Bentley*, Science **120**, 50 (1954).
[31] *R. A. Zingaro*, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 3568 (1956).
[32] *H. B. Knowles*, Bur. Stand. J. Res. **9**, 1 (1932).
[33] *W. Geilmann* und *H. Bode*, Z. analyt. Chem. **128**, 504 (1948).
[34] *P. G. Jeffery*, Analyst **81**, 104 (1956).
[35] *G. B. Jones*, Analyt. Chim. Acta **10**, 584 (1954).
[36] *S. I. Sinyakova* und *M. I. Glinkina*, Zhur. Anal. Khim. **11** (5), 544 (1956), ref. A. A. **4**, 2180.
[37] *G. Goldstein, D. L. Manning* und *O. Menis*, Analyt. Chemistry **30**, 539 (1958).
[38] *J. Korkisch, A. Farag* und *F. Hecht*, Z. analyt. Chem. **161**, 92 (1958).

Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Freiburg/Brsg.

Mikroanalytische Bestimmung von Chlor (Brom) und Schwefel in organischen Verbindungen in einer Einwaage

Von

G. Giesselmann und Ilse Hagedorn

(Eingegangen am 25. Januar 1960)

Für die mikroanalytische Bestimmung von Chlor oder Brom haben wir in Anlehnung an die Methode von *K. Fajans*[1] bzw. *H. Wagner*[2] ein Verfahren ausgearbeitet, das sich in unserem Institut gut bewährt hat. Wir titrieren die nach der Verbrennung im Schöniger-Kolben[3] vorliegenden Chlorid- oder Bromidionen in mindestens 80%igem Isopropanol mit 0,01-n isopropanolischer Silberperchloratlösung. Bei möglichst geringem Zusatz von Dichlorfluoreszein wird so ein scharfer und deutlicher Umschlag von Hellgelb nach intensiv Violettrosa erhalten. Er erfolgt am Äquivalenzpunkt bei Zugabe nur eines Tropfens.

Der Farbumschlag hängt ab von der vorhergehenden Neutralisation der Lösung. Diese bereitet keine Schwierigkeiten, wenn Dichlorfluoreszein nicht nur als Adsorptions-, sondern zugleich als Neutralisationsindikator angewendet wird.

Ungünstig wirkt auf Schärfe und Kontrast des Farbumschlages bei Titration nach *Fajans* höherer Wassergehalt der zu titrierenden Lösung. Dieser Einfluß wird bei Anwendung der isopropanolischen Maßlösung ausgeschaltet.

Wir haben Verbindungen mit 2 bis 68% Halogen analysiert. Auch bei einem Verbrauch von nur 0,7 ml Silberperchloratlösung lagen die Ergebnisse innerhalb von $\pm$ 0,3% Abweichung vom berechneten Wert (s. Tabelle).

Für die Bestimmung von Schwefel hat sich auch bei uns die Methode von *J. S. Fritz*[4] bzw. *H. Wagner*[5] — Titration mit Bariumperchlorat in 80%igem Isopropanol und Thorin als Indikator — ausgezeichnet bewährt.

Beide Verfahren lassen sich ganz einfach kombinieren, so daß zuerst Schwefel und anschließend Chlor oder Brom in einer Einwaage bestimmt werden können. Während bei der einfachen Halogentitration auch mit

isopropanolischer Silbernitratlösung ein sehr gut erkennbarer Umschlag erhalten wird, ist bei den kombinierten Verfahren Silberperchlorat vorzuziehen. Thorin beeinflußt den unter diesen Bedingungen farbkräftigen Umschlag des Dichlorfluoreszeins nur wenig, wenn es in geringer Menge vorhanden ist.

Tabelle 1

Substanz	mg Einwaage	ml Verbrauch 0,01-n $AgClO_4$	% Halogen	
			gef.	ber.
Pyridinderivat $C_{10}H_8ClN_3O_4$ MG = 269,6	10,26	3,82	13,21	13,15
Thioäther $C_{14}H_{10}Cl_4O_2S$ MG = 384,0	12,15 12,48	12,60 12,88	36,81 36,63	36,92
Verbindung mit hohem Molgewicht (1489)	13,53 8,68	1,07 0,66	2,80 2,70	2,83
p-Brombenzoesäure MG = 201,0	8,13 8,19	4,06 4,08	39,90 39,80	39,75
5,7-Dibrom-8-hydroxychinolin MG = 302,9	6,64	4,38	52,70	52,75
p-Dibrombenzol MG = 235,9	9,70 7,90	8,20 6,70	67,54 67,76	67,75

Tabelle 2

Substanz	mg Einwaage	ml Verbrauch		% Schwefel		% Halogen	
		0,01-n $Ba(ClO_4)_2$	0,01-n $AgClO_4$	gef.	ber.	gef.	ber.
Benzyl-iso-thiuroniumchlorid MG = 202,7	5,25	5,23	2,58	15,94	15,82	17,42	17,49
Pyridinderivat C_8H_9BrNOS MG = 248,2	5,73	4,64	2,33	12,94	12,90	32,49	32,20
5-Thio-pyridoxol MG = 221,7	10,21	9,37	4,65	14,67	14,46	16,14	15,99

Herrn Prof. Dr. *A. Lüttringhaus* danken wir für Anregung und Förderung dieser Arbeit.

Reagenzien

Wasserstoffperoxyd, 30%ig;

Isopropanol, über Calciumoxyd destilliert;

Natronlauge, 0,1-n;

Dichlorfluoreszein, 0,1% in Isopropanol;

Silberperchloratlösung, 0,01-n in 95%igem Isopropanol: 1,378 g Silbercarbonat oder 1,159 g Silberoxyd werden in der äquimolaren, durch vorherige Titration ermittelten Menge verd. Perchlorsäure und Wasser zu 50 ml gelöst und zur Vertreibung von Kohlendioxyd erhitzt. Mit Isopropanol wird auf 1000 ml aufgefüllt und gegen 0,01-n Natriumchloridlösung oder eine Testsubstanz eingestellt. 10 ml dieser Lösung dürfen nicht mehr als 0,15 ml 0,01-n Natronlauge (Methylrot) verbrauchen;

Bariumperchloratlösung, 0,01-n.

Methodik

Die zu analysierende Substanz wird auf aschefreiem Papier eingewogen und nach *W. Schöniger* verbrannt. In den Kolben werden 4 ml Wasser und 3 Tropfen Wasserstoffperoxyd vorgelegt. Das Platinnetz wird nach der Absorption der Verbrennungsgase mit 3 ml Wasser abgespült. Der 1 bis 2 Minuten lang erhitzte Kolbeninhalt wird nun in einen 50-ml-Erlenmeyerkolben umgegossen und anteilweise mit insgesamt 20 ml Isopropanol quantitativ übergeführt.

Dieser Lösung wird die gerade nötige Menge Thorin zugesetzt und der Schwefelgehalt, wie von *H. Wagner*[5] beschrieben, bestimmt.

Der austitrierten Lösung fügt man wenig Dichlorfluoreszein hinzu (2 bis 3 kleine Tropfen), weil es Maßlösung verbraucht und in größeren Mengen zu hohe Werte vortäuscht. Man neutralisiert mit 0,1-n Natronlauge bis zur deutlich grünen Fluoreszenz. Weitere 1 bis 2 Tropfen rufen einen hellrosa Farbton hervor, der zur Erzielung eines farbkräftigen Umschlages nötig ist. Nun titriert man mit 0,01-n Silberperchloratlösung. Die Fluoreszenz geht dabei augenscheinlich zurück. Am Äquivalenzpunkt tritt bei verlangsamtem Titrieren mit einem Tropfen Violettrosa auf. Ein weiterer Tropfen verstärkt die Farbigkeit. Für beide Titrationen ist die Verwendung eines Magnetrührers vorteilhaft.

Zusammenfassung

Bei der maßanalytischen Bestimmung von Chlorid(Bromid)ionen wird ein exakter und farbkräftiger Umschlag erzielt, wenn mit isopropanolischer Silberperchloratlösung in mindestens 80%igem Isopropanol titriert und Dichlorfluoreszein als Neutralisations- und Adsorptionsindikator angewendet wird. Eine vorhergehende Sulfattitration nach *H. Wagner*[5] stört unter diesen Bedingungen nicht, so daß Chlor (Brom) und Schwefel in einer Einwaage schnell und sicher bestimmt werden können.

Summary

A precise and color-intensive change is obtained in the titrimetric determination of chloride (bromide) ions, if the titration is made with isopropanolic silver perchlorate solution in not less than 80% isopropanol, and if dichlorofluorescein is used as neutralization- and adsorption indicator. Under these conditions, no interference is encountered because of a preliminary sulfate titration after *H. Wagner*[5], so that chlorine (bromine) and sulfur can be determined quickly and accurately in a single sample.

Résumé

Lors du titrage des ions chlorure ou bromure on obtient un virage exact et très coloré en effectuant le dosage avec une solution isopropanolique de perchlorate d'argent titrant au moins 80% en isopropanol en présence de dichlorofluorescéine comme indicateur de neutralisation et d'adsorption. Un titrage préalable des sulfates d'après *H. Wagner*[5] ne gêne pas, dans ces conditions, de sorte qu'il est possible de déterminer rapidement et sûrement le chlore (le brome) et le soufre sur un seul prélèvement analytique.

Literatur

[1] *K. Fajans* und *O. Hassel*, Z. Elektrochem. **29**, 495 (1923); *K. Fajans* und *H. Wolff*, Z. anorg. Chem. **137**, 221 (1924).
[2] *H. Wagner* und *F. Bühler*, Mikrochem. **36/37**, 641 (1951).
[3] *W. Schöniger*, Mikrochim. Acta [Wien] **1955**, 123.
[4] *J. S. Fritz* und *S. S. Yamamura*, Analyt. Chemistry **27**, 1461 (1955).
[5] *H. Wagner*, Mikrochim. Acta [Wien] **1957**, 19.

Aus dem Chemischen Laboratorium der Versuchsanstalt der Metallwerk Plansee Aktiengesellschaft, Reutte/Tirol, Österreich

Zur Bestimmung geringer Sauerstoffgehalte in hochschmelzenden Metallen durch Heißextraktion mit der Apparatur von Feichtinger

I. Eisenbadmethode

Von

E. Lassner und **E. Wölfel**

(Eingegangen am 25. Januar 1960)

I. Einleitung

Die Kenntnis des Gehaltes von Metallen an Sauerstoff, Wasserstoff bzw. Stickstoff, wobei diese Elemente in Gasform, als feste Lösungen oder als Verbindungen vorliegen können, hat in den letzten Jahren aus technischem Grunde immer mehr an Bedeutung gewonnen, weil diese Verunreinigungen die technologischen Eigenschaften von Metallen und Legierungen wesentlich beeinflußen. Da es sich dabei meist um sehr kleine Gehalte handelt, steht der Analytiker heute vor der Aufgabe, diese Elemente in Mengen von tausendstel Prozent und darunter zu bestimmen.

Einen ersten Überblick über die Grundlagen und die praktische Durchführung, insbesondere der Bestimmung von Sauerstoff in Metallen, nach dem Heißextraktionsverfahren gewinnt man aus der Literatur[7,13,19,29,34,38–40].

Die Grundlagen zur modernen Heißextraktionsanalyse wurden von *Jordan* und *Eckman*[31], *Oberhoffer* und Mitarbeitern[28], *Diergarten*[10,11], *Thanheiser* und Mitarbeitern[52,53], *Ericson* und *Benedicks*[14], *Ziegler*[66,61], *Sloman*[41–45] und *Thompson*[54] entwickelt.

In den letzten 20 Jahren erschienen viele Veröffentlichungen zu dieser Methode, wobei man insbesondere bestrebt war, die an sich komplizierten Geräte zu verbessern und leistungsfähiger zu machen[3,18,20,24,25,33,51,55,58,59].

Im wesentlichen kann man heute zwei Methoden der Vakuumheißextraktion unterscheiden:

1. Die Entgasung des Metalles erfolgt aus einer Schmelze, wobei für hochschmelzende Metalle ein Zusatzmetall erforderlich ist, um den Schmelzpunkt herabzusetzen. Als Badmetalle werden Eisen, Zinn, Platin, Nickel, Kobalt bzw. deren Mischungen verwendet. Während man bei der Badmethode die Probe in die Schmelze einwirft, wird beim sogenannten „Flux-Verfahren" die Probe lediglich in eine Folie eines der oben erwähnten Metalle eingehüllt und in den leeren Tiegel eingeworfen. Die Umsetzungstemperaturen liegen je nach Art des verwendeten Bades und je nach dem zu untersuchenden Material zwischen 1600 und 2000° C.

2. Die Entgasung des Metalles erfolgt in festem Zustand. Da hier Diffusionsvorgänge für die Reaktionsgeschwindigkeit verantwortlich sind, ist die Dimension der Proben begrenzt und die Entgasungszeit größer. Die erforderliche Temperatur beträgt mindestens 2000° C.

In den Tabellen 1 und 2 ist zunächst übersichtlich die wichtigste Literatur der letzten Jahre, die sich mit der Gasbestimmung in Nichteisenmetallen befaßt, zusammengestellt, wobei jeweils Methode, Temperatur und untersuchtes Metall angegeben werden.

Tabelle 1. Arbeiten über Bestimmung des Gasgehaltes von Metallen

Metall	Literatur	Metall	Literatur
Al	46	Ni	2,46
B	5	Si	2,5,46
Be	5,6,23	Ta	1,2,15
Co	46,57	Th	5,47
Cr	5,30,46	Ti	1,4,5,9,12,21,27,32,47,56,57
Cu	5,46	U	5,22,47
Mn	46	V	47
Mo	2,12,15,35,36,47,57	W	15,46,57
Nb	26	Zr	5,12,22,23,47,50,57

Es würde zu weit führen, in diesem Rahmen die Vor- und Nachteile der verschiedenen Methoden zu besprechen, außerdem sind die Angaben in der Literatur sehr häufig widersprechend, so daß ein zusammenfassendes Urteil schwer möglich ist.

In der vorliegenden Arbeit sollte untersucht werden, inwieweit eine von *H. Feichtinger* entwickelte und von der Firma Ströhlein, Düsseldorf, erzeugte Mikro-Heißextraktionsapparatur zur Untersuchung hochschmelzender Metalle mit geringen Gasgehalten geeignet ist. Die Apparatur wurde ursprünglich zur Untersuchung von Eisen, Stahl und Buntmetallen entwickelt. Die Verwendung bei der Analyse anderer Metalle ist bis heute nur an einer Stelle, und zwar für Titan[32], beschrieben.

Tabelle 2. Arbeitsweise und Reaktionstemperatur bei der Gasbestimmung von Metallen

Metall	Methode	Temperatur °C	Literatur
Ti	Trocken + Sn	1900	1
	Fe-Sn-Bad	1900	
Ni, Mo, Si, Ta	Ni-Bad	1650 u. 1850	2
	Fe-Bad	1650	
	Fe-Sn-Bad	1650	
	Pt-Fe-Bad	1900	
Ti	Pt-Bad	1900	4
Ti	Pt-Bad	1880	5
Zr	Pt-Bad	1860	
Th	Pt-Bad	1900	
U	Pt-Bad	1820	
Ta	Pt-Bad	1860	
Be	Pt-Bad	—	
B, Cu, Cr, Si	Fe-Bad	1560—1600	5
Be	Pt-Bad + Sn	1950	6
Ti	Fe-Bad + Sn	1800	9
Ti, Zr, Mo	Fe-Bad	1800	12
Mo, W, Ta, Mo-Ti-Leg.	Trocken	2000	15
Ti	Fe-Bad	1850—1900	21
U, Zr	Trocken	2000	22
	Fe-Bad	1600—1800	
Be, Zr	Pt-Bad	1860	23
Nb	Trocken	2000	26
Ti u. Ti-Leg.	Pt-Flux	1850	27
Cr	Fe-Bad	1600	30
	Fe-Bad + Sn	1600	
Ti	Sn-Flux	1800	32
Mo	Fe-Bad	1600	35
Mo	Fe-Bad	1600	36
Co	Fe-Bad	1550	46
Ni	Fe-Bad	1550	
Cu	Fe-Bad	1100	
Cr	Fe-Bad	1600	
Mn	Fe-Bad	1550	
Si	Fe-Bad	1500	
W	Fe-Bad	1600	
Al	Fe-Bad	—	
Mo	Fe-Bad	1560	47
V	Fe-Bad	1560	
Zr	Fe-Bad	1750	
U	Fe-Bad	1800	
Ti	Fe-Bad	1800	
Th	Fe-Bad	1900	
Zr	Fe-Bad + 25% Sn	1850—1900	50
Ti	Trocken + Sn-Flux	1900	56
Ti, Mo, W, Ta, Cr, Zr, Co	Pt-Bad	1850	57

Die Apparatur ist sowohl im Aufbau als auch in der Handhabung einfacher als die heute gebräuchlichen Typen, die in Deutschland bzw. Amerika gebaut werden, und unterscheidet sich im wesentlichen von diesen durch eine Graphitrohr-Widerstandsheizung an Stelle von Induktionsheizung und vor allem durch die Art der Gasanalyse, die hier durch Volumenmessungen mit Hilfe einer Längenmeßuhr in einem Mikrogasanalysator durchgeführt wird.

Auf eine ausführliche Beschreibung der Apparatur wird verzichtet, da eine solche bereits mehrmals in der Literatur aufscheint[16,17,32] und keine Änderungen an dem Gerät vorgenommen wurden.

II. Blindwertuntersuchungen

Bei der Untersuchung hochschmelzender Metalle, wie z. B. Wolfram, Molybdän und Tantal, ist wegen des in der Regel sehr niedrigen Gasgehaltes ein geringer Blindwert der Apparatur nicht zu vermeiden. Tabelle 3 enthält eine Reihe von Blindwertergebnissen, die nach verschiedenen Ausheizzeiten der Apparatur und bei verschiedenen Temperaturen erhalten wurden. Wie ersichtlich, ist bei Verwendung eines Eisenbades ein Blindwert von $< 0{,}1$ ml/10 Minuten nur dann erreichbar, wenn Tiegel samt Bad einige Zeit bei einer Temperatur entgast wurden, die mindestens um 200° C höher ist als die Arbeitstemperatur.

Tabelle 3. Blindwert bei verschiedenen Versuchsbedingungen

Blindwert in ml/10 Min.	bei
0,000—0,020	kalter Apparatur
0,046	1700° nach 1 Stunde 1900° ohne Bad
0,036	1700° nach $1^1/_2$ Stunden 1900° ohne Bad
0,160	1700° nach 1 Stunde 1700° 40 g Fe
0,146	1700° nach $1^1/_2$ Stunden 1700° 40 g Fe
0,080	1700° nach $1^1/_2$ Stunden 1900° 40 g Fe

Führt man jedoch die Entgasung des Bades, wie nach obigen Ergebnissen gefordert wird, bei 1900° C durch, so wird das Bad bei Temperaturerniedrigung auf 1700° so zäh, daß die Probe nach dem Einwerfen nicht mehr in das Bad sinkt. Selbst Proben mit hoher Dichte, wie z. B. Wolfram, bleiben auf der Badoberfläche liegen.

Eigene Untersuchungen sowie ein Hinweis in der Literatur[48] zeigen, daß die Zunahme der Badviskosität auf eine Graphitausscheidung zurückzuführen ist. Diese erfolgt bei Temperaturerniedrigung, da die Löslichkeit von Kohlenstoff in Eisen bei 1700° C wesentlich geringer ist als bei 1900° C[8].

Die Kohlenstoffaufnahme des Bades aus dem Tiegel erfolgt bei 1900° C sehr schnell. Es genügen dazu bereits 15 Minuten. Erniedrigt man dann die Temperatur auf 1700° C, so erhält man bereits ein zähflüssiges Bad.

Tabelle 4. Kohlenstoffgehalte der Eiseningots bei verschiedenen Temperaturen und Erhitzungszeiten

Temperatur in °C	Zeit in Minuten	% C
1900	15	7,50
1900	30	7,80
1900	60	8,20
1700	15	6,00
1700	60	6,50

Tabelle 4 enthält eine Aufstellung von Kohlenstoffanalysen der Eiseningots nach verschiedenen Erhitzungszeiten.

Trotz Vorentgasung bei erhöhter Temperatur (1900° C) gelingt es, die Schwierigkeiten auf folgende Weise zu umgehen:

Tiegel und Eisen werden $1^1/_2$ Stunden bei 1900° C entgast. Sodann senkt man die Temperaturauf 1700° C und bestimmt den Blindwert. Liegt dieser in den geforderten Grenzen (< 0,1 ml), so werden weitere 10 g Eisen eingeworfen und 10 Minuten entgast. Das Bad schmilzt nun wieder vollständig auf und ist zum Einwurf weiterer Proben geeignet, ohne daß eine merkbare Änderung des Leerwertes auftritt.

III. Untersuchungen bei Verwendung eines Eisenbades

1. Schmelzbedingungen

Aus der Literatur ist bekannt, daß die Metalle Tantal, Wolfram und Molybdän in Eisen bei 1700° C gut löslich sind und man eine dünnflüssige Schmelze erhält[2,12,35,46,47]. Bezüglich der höchstzulässigen Konzentrationen dieser Metalle im Eisenbad, bei denen das Bad noch leichtflüssig ist und sich die Proben genügend schnell lösen, konnte folgende Feststellung gemacht werden:

a) *Molybdän*

Bis zu einer Konzentration von 40% Molybdän im Eisen erhält man gute Schmelzen. Über 40% kommt es nach Einwurf weiterer Proben wegen der hohen Viskosität des Bades beim Gasaustritt zu starkem Spritzen.

b) *Wolfram*

Hier zeigte sich eine geringere Aufnahmefähigkeit als bei Molybdän, und zwar können maximal 30% gelöst werden. Dies steht im Widerspruch zu Angaben anderer Autoren[46], die eine obere Grenze von 70% zulassen. Die Ursache dieser Diskrepanz dürfte in der unterschiedlichen Beheizung der Apparatur zu suchen sein. Bei Induktionsheizung erfolgt eine dauernde Umwälzung der Schmelze, während dies bei Widerstandsheizung nicht

der Fall ist. Wie Untersuchungen der Schmelzingots gezeigt haben, sinken die Wolframproben auf Grund ihres hohen spezifischen Gewichtes auf den Boden des Tiegels und es kommt dort zu einer Anreicherung von Wolfram. Bei Erhöhung der Wolframkonzentration über 30% schmelzen die Proben nur mehr sehr langsam. Versuche, durch nachherige Zugabe von Eisen das Bad wieder zu verdünnen, führten zu keinem Erfolg, da es durch den großen Dichteunterschied der beiden Metalle zu keiner Durchmischung kommt.

Es soll aber gleich hier vorweggenommen werden, daß zwischen den ermittelten Sauerstoffgehalten vollständig und unvollständig geschmolzener Proben kein wesentlicher Unterschied besteht. Auf Grund der Angaben von *Fagel* u. a.[15] war dies zu erwarten. Über genauere Untersuchungen in dieser Richtung soll später berichtet werden.

c) *Tantal*

Dieses Metall wird am leichtesten aufgenommen. Wir konnten noch bei 50% Tantal in der Schmelze eine klaglose Entgasung erreichen. Da der Gasgehalt von Tantal in der Regel größer ist als der von Molybdän und Wolfram, muß die Ofentemperatur vor Einwurf der Probe auf etwa 1200° C gesenkt und danach wieder gesteigert werden. Bei Außerachtlassen dieser Vorsichtsmaßregel kommt es durch spontanen Gasausbruch zu einem heftigen Spritzen des Bades, wobei die Gefahr der Getterung durch glühende Badtropfen an der Tiegelwand gegeben ist.

2. Beschreibung der Arbeitstechnik

Nach Vorentgasung der Apparatur, wie unter II. beschrieben, wird die Probe mittels eines Magneten in den Tiegel eingeworfen und 10 Minuten entgast. Das Volumen des während dieser Zeit gesammelten Gases wird in der Bürette gemessen. Während der nachfolgenden Durchführung der Gasanalyse im Analysator wird bereits die nächste Probe entgast.

3. Probenvorbereitung

Wenn irgend möglich, ist es auf Grund unserer Erfahrungen am zweckmäßigsten, keine chemischen Vorgänge zur Reinigung der Probenoberfläche zu verwenden. Das Schneiden der Proben kann mit einer wassergekühlten Trennscheibe vorgenommen werden; die Reinigung der Oberfläche am besten durch Abfeilen. Ein Abbeizen mit Säuren oder Laugen soll tunlichst vermieden werden, da sonst Wasserstoffaufnahme stattfindet. Zur Entfernung von anhaftendem Fett und sonstigen organischen Verunreinigungen wäscht man mit Aceton oder Äther-Alkohol-Gemisch.

4. Reproduzierbarkeit

Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit wurden jeweils mehrere Proben eines Schmiedestabes von Tantal, Molybdän und Wolfram analysiert. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengestellt.

Tabelle 5. Ergebnisse der Sauerstoffbestimmung in hochschmelzenden Metallen. Parallelbestimmungen zur Ermittlung der Reproduzierbarkeit

Metall	Mo	W	Ta
Sauerstoffgehalt in %	0,0031	0,00087	0,0091
	0,0030	0,00075	0,0098
	0,0029	0,00076	0,0093
	0,0032	0,00060	0,0089
	0,0028	0,00083	0,0094
	0,0033	0,00071	0,0097
		0,00065	0,0098
		0,00080	
Mittelwert	0,0030	0,00075	0,0094
Mittlere Abweichung in %	± 0,00015	± 0,00007	± 0,0003
Mittlerer Fehler in %, relativ	5,0	9,3	3,2

Da man bei Heißextraktionsanalysen meist mit einem Fehler von 10% rechnet, sind die Werte als recht befriedigend zu bezeichnen. Wie aus der Tabelle ersichtlich, steigt der relative Fehler in Richtung niedrigerer Gasgehalte an.

5. Überprüfung der Genauigkeit

a) *Methoden*

Da, abgesehen von einigen „Bureau-of Standards"-Stahlproben, keine Standardproben hochschmelzender Metalle mit bekanntem Gasgehalt zur Verfügung stehen, waren wir gezwungen, uns solche selbst herzustellen. In der Literatur werden hierzu einige Wege aufgezeigt[9,20,26,35]. Besonders oft benutzte Verfahren sind:

Zusatz des entsprechenden Metalloxydes in ein mit Bohrung versehenes Metallstück und anschließendes Lichtbogenschmelzen, in Edelgasatmosphäre.

Begasen von erhitztem Metall in einer Vakuumapparatur und nachfolgendes Homogenglühen.

Das erste Verfahren ist unseres Erachtens nicht sehr genau, da beim Lichtbogenschmelzen sicher Verluste durch Abdampfen niederer, flüchtiger Oxyde auftreten[49]. Das zweite liefert zwar gut brauchbare Proben, erfordert jedoch einen erheblichen apparativen Aufwand.

b) *Angewandte Arbeitstechnik*

Zylindrische Molybdänproben wurden mit einer axialen Bohrung versehen. In diese wurden Goldkapseln mit auf einer Mikrowaage gewogenen Molybdäntrioxydmengen eingeführt und verschlossen. Der Leerwert der gebohrten Molybdänzylinder + Goldkapsel wurde vorher ermittelt. Tabelle 6 zeigt die nach diesem Verfahren erhaltenen Resultate.

Im Mittel ergab sich ein relativer Fehler von 6,6%. Bedenkt man, daß bei den vorliegenden Sauerstoffgehalten 3 bis 4% Fehler durch die Apparatur hervorgerufen werden (s. Reproduzierbarkeit) und daß ferner der Wägefehler beim Einwiegen des Molybdäntrioxyds besonders bei den kleinen Einwaagen in der Größenordnung einiger Prozente liegt,

Tabelle 6. Sauerstoffwerte nach Zusatz gemessener Mengen MoO_3 zu Molybdänproben
Leerwert Mo + Au = 0,0051%

Sauerstoffgehalt in %		Differenz	
ber.	gef.	% abs.	% rel.
0,0066	0,0059	— 0,0007	11,0
0,0067	0,0060	— 0,0007	10,5
0,0068	0,0064	— 0,0004	5,9
0,0072	0,0069	— 0,0003	4,2
0,0089	0,0097	+ 0,0008	9,0
0,0126	0,0134	+ 0,0008	6,3
0,0127	0,0116	— 0,0011	8,7
0,0137	0,0144	+ 0,0007	5,1
0,0168	0,0173	+ 0,0005	3,0
0,0206	0,0211	+ 0,0005	2,4

so kann man sagen, daß die Apparatur hinreichend genaue Werte liefert, um Sauerstoffgehalte in der Größenordnung von tausendstel Prozent zu bestimmen.

Wie aus obigen Werten ersichtlich, kann die von vielen Autoren angenommene Getterung durch Metallfilme, die sich stets an den kälteren Stellen des Ofens bilden, keine wesentliche Rolle spielen. Es wurde dies auch in einer kürzlich von *Beach* und *Guldner*[3] veröffentlichten Arbeit bestätigt.

c) *Vergleich mit anderen Apparaturen*

Zu diesem Zweck wurden ganz gleich behandelte Proben eines Molybdänstabes sowohl mit der Ströhlein-Apparatur als auch mit einer von der Firma Leybolt vertriebenen amerikanischen Typs (National

Research Establishment) untersucht*. Es wurden vollkommen übereinstimmende Werte ermittelt:

Ströhlein-Apparatur 0,0038/0,0041/0,0042%,
N. R. E.-Apparatur 0,0040/0,0041%.

Über Versuche, bei denen auf die Verwendung eines Bades verzichtet wird, werden wir in einer folgenden Arbeit berichten.

Zusammenfassung

Nach einer Übersicht der zur Zeit bekannten wichtigsten Literatur wird über Erfahrungen bei der Sauerstoffbestimmung in Molybdän-, Wolfram- und Tantalmetall mit der Apparatur von *Feichtinger* berichtet. Bei Verwendung eines Eisenbades konnte eine Reproduzierbarkeit von $\pm$ 0,0003% O_2 bei Gehalten von 0,0100% O_2 und $\pm$ 0,00007% O_2 bei Gehalten von 0,0008% festgestellt werden. Die absolute Genauigkeit der Bestimmung wurde mittels selbstverfertigter Standardproben überprüft; dabei konnte ein mittlerer Fehler von 6,6 Relativ-% bei Sauerstoffgehalten zwischen 0,005 und 0,02% ermittelt werden. Vergleichsanalysen mit einer Apparatur amerikanischen Ursprungs ergaben sehr gut übereinstimmende Resultate.

Summary

After a survey of the most important literature available at the time, a report is given on experiences with the determination of oxygen in molybdenum-, tungsten-, and tantalum metal by means of the *Feichtinger* apparatus. If an iron bath is used, a reproducibility of $\pm$ 0.0003% O_2 with O_2-contents of 0.0100% and $\pm$ 0.00007% O_2 with a content of 0.0008% O_2 was obtained. The absolute accuracy of the determination was checked on standard samples that were prepared by the workers themselves. A mean error of 6.6 relative % was found at oxygen contents between 0.005 and 0.02%. Comparison analyses with an assembly of American origin gave completely agreeing results.

Résumé

Après avoir examiné la littérature actuelle d'importance, l'auteur fait part des résultats de son expérience concernant la détermination de l'oxygène dans le molybdène, le tungstène et le tantale avec l'appareil de *Feichtinger*. Par l'emploi d'un bain de fer il a été possible d'obtenir une reproductivité de $\pm$ 0,0003% O_2 pour des teneurs de 0,0100% et de $\pm$ 0,00007% O_2 pour des teneurs de 0,0008%. L'exactitude absolue de la détermination a été contrôlée à l'aide de substances-types préparées par les auteurs; ils ont ainsi établi que l'erreur relative moyenne était de 6,6% pour des teneurs en oxygène comprises entre 0,005 et 0,02%. Des analyses de comparaison effectuées avec un appareil d'origine américaine ont donné des résultats parfaitement concordants.

* Für die Durchführung der Gasanalysen mit der N. R. E.-Apparatur sind wir Herrn Dr. *Niemann*, Firma H. C. Starck, Goslar, zu allerbestem Dank verpflichtet.

Literatur

[1] *W. M. Albrecht* und *M. W. Mallett*, Analyt. Chemistry **26**, 401 (1954).
[2] *A. L. Beach* und *W. G. Guldner*, ASTM Special Technical Publication Nr. 222, S. 15.
[3] *A. L. Beach* und *W. C. Guldner*, Analyt. Chemistry **31**, 1722 (1959).
[4] *S. J. Bennet* und *L. C. Covington*, Analyt. Chemistry **30**, 363 (1958).
[5] *E. Booth*, *F. J. Bryant* und *A. Parker*, Analyst **82**, 50 (1957).
[6] *E. Booth* und *A. Parker*, Analyst **83**, 241 (1958).
[7] *R. Castro* und *A. Portevin*, Rev. métallurg. **29**, 414, 449, 492, 553 (1932).
[8] *J. Chipman* et al., Trans. Amer. Soc. Metals **44**, 1215 (1953).
[9] *G. Derge*, J. Metals **1**, 31 (1949).
[10] *H. Diergarten*, Arch. Eisenhüttenwes. **2**, 813 (1929).
[11] *H. Diergarten*, Arch. Eisenhüttenwes. **3**, 577 (1930).
[12] *R. S. McDonald*, *J. E. Fagel* Jr. und *E. W. Balis*, Analyt. Chemistry **27**, 1632 (1955).
[13] *R. Eldson*, 6th Report on the Heterogeneity of Steel Ingots, S. 91. J. Iron Steel Inst. 1935.
[14] *G. Ericson* und *C. Benedicks*, Jernkontorets Annaler **115**, 549 (1931).
[15] *J. E. Fagel*, *R. F. Witbeck* und *H. A. Smith*, Analyt. Chemistry **31**, 1115 (1959).
[16] *H. Feichtinger*, Berg- u. Hüttenmänn. Mh. **100**, 230 (1953).
[17] *H. Feichtinger*, Arch. Eisenhüttenwes. **26**, 127 (1955).
[18] *R. K. McGeary* et al., Trans. Amer. Soc. Metals **42**, 900 (1950).
[19] Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl. Teil I. Eisen 59. Berlin: Verlag Chemie. 1939.
[20] *N. A. Gokcen*, Trans. Met. Soc. AIME **1958**, 93.
[21] *H. Gotò* et al., Sci. Rep. Inst. Tohoku Univ. Ser. A 8, 23—30 (1956).
[22] *J. N. Gregory*, *D. Mapper* und *J. A. Woodward*, Analyst **78**, 414 (1953).
[23] *J. N. Gregory* und *D. Mapper*, Analyst **80**, 230 (1955).
[24] *D. L. Guernsey* und *R. H. Franklin*, ASTM Special Techn. Publ. Nr. 222, S. 3.
[25] *W. G. Guldner* und *A. L. Beach*, Analyt. Chemistry **22**, 366 (1950).
[26] *W. R. Hansen* und *M. W. Mallett*, Analyt. Chemistry **29**, 1868 (1957).
[27] *W. R. Hansen M. W. Malleft*, und *M. J. Trzeciak*, Analyt. Chemistry **31**, 1237 (1959).
[28] *W. Hessenbruch* und *P. Oberhoffer*, Arch. Eisenhüttenwes. **1**, 583 (1927).
[29] *W. Hessenbruch*, Rev. métallurg. **26**, 93 (1929).
[30] *W. S. Horton* und *J. Brady*, Analyt. Chemistry **25**, 1891 (1953).
[31] *L. Jordan* und *J. R. Eckman*, Science Paper No. 514, Bureau of Standards. 1925.
[32] *G. Lange v. Stocmeier*, Arch. Eisenhüttenwes. **29**, 95 (1958).
[33] *A. Lench* und *G. S. Martin*, Analyt. Chemistry **31**, 1726 (1959).
[34] *G. C. Lloyd*, 6th Report on the Heterogeneity of Steel Ingots, S. 121, J. Iron and Steel Inst. 1935.
[35] *M. W. Mallett* und *C. B. Griffith*, Trans. Amer. Soc. Metals **46**, 375 (1954).
[36] *M. W. Mallett* und *W. R. Hansen*, The Metal Molybdenum. Harwood Ed. Chap. 16, 56.
[37] *O. Meyer*, Arch. Eisenhüttenwes. **4**, 193 (1930).
[38] *E. C. Pigott*, Metallurgia **36**, 335 (1947).
[39] *E. C. Pigott*, Metallurgia **37**, 23, 129, 181, 263 (1948).
[40] *E. C. Pigott*, Metallurgia **38**, 6 (1948).

[41] *H. A. Sloman*, 6th Report on the Heterogeneity of Steel Ingots, S. 71, J. Iron Steel Inst. 1935.
[42] *H. A. Sloman*, 7th Report on the Heterogeneity of Steel Ingots, S. 82, J. Iron Steel Inst. 1937.
[43] *H. A. Sloman*, 8th Report on the Heterogeneity of Steel Ingots, S. 43, J. Iron Steel Inst. 1939.
[44] *H. A. Sloman*, J. Iron Steel Inst. **143**, I, 298 P (1941).
[45] *H. A. Sloman*, J. Iron Steel Inst. **148**, 235 (1943).
[46] *H. A. Sloman*, J. Inst. Metals **71**, 391 (1945).
[47] *H. A. Sloman* und *C. A. Harvey*, J. Inst. Metals **80**, 391 (1952).
[48] *W. H. Smith*, Analyt. Chemistry **27**, 1636 (1955).
[49] *H. R. Smith* et al., 3. Plansee-Seminar **1958**, S. 336.
[50] *J. K. Stanley*, *J. v. Hoene* und *G. Wiener*, Analyt. Chemistry **23**, 377 (1951).
[51] *D. A. Swann* und *D. A. Williams*, Analyst **83**, 113 (1958).
[52] *G. Thanheiser* und *C. A. Müller*, Mitt. Kais. Wilhelm Inst. f. Eisenforschung **11**, 87 (1929).
[53] *G. Thanheiser*, J. Iron Steel Inst. **134**, 359 P (1936).
[54] *J. G. Thompson*, *H. C. Vacher* und *H. A. Bright*, Trans. Amer. Inst. Mining Metallurg. Eng. **125**, 246 (1937).
[55] *A. F. Torisi* und *J. L. Kernahan*, Analyt. Chemistry **23**, 928 (1951).
[56] *D. I. Walter*, Analyt. Chemistry **22**, 297 (1950).
[57] *D. H. Wilkins* und *J. F. Fleischer*, Analyt. Chim. Acta **15**, 334 (1956).
[58] *S. Yanagisawa*, *M. Seki*, *Y. Watanabe* und *S. Nakamura*, Mikrochim. Acta [Wien] **1959**, 1.
[59] *R. A. Yeaton*, Vacuum **2**, 115 (1952).
[60] *N. A. Ziegler*, Trans. Electrochem. Soc. **62**, 109 (1932).
[61] *N. A. Ziegler*, Mining and Metallurgy **14**, 260 (1933).

Institut für anorganische und analytische Chemie der L. Eötvös-Universität Budapest

Dampfraumanalyse mehrkomponentiger Systeme. VIII

Bestimmung der Alkoholtension von Äthanol-Wasser-Zinkchlorid-Lösungen

Von

E. Schulek, E. Pungor, J. Trompler und Frau **Lányi I. Konkoly Thege**

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 29. Januar 1960)

Der Einfluß einer dritten Komponente auf die Alkoholtension des Systems Äthanol-Wasser wurde von uns bisher am Beispiel der Perchlorsäure[1], des Rohrzuckers[2] und des Calciumchlorids[3] untersucht. Das aufschlußreichste Ergebnis lieferten die Versuche mit Calciumchlorid, denen zufolge der partiale Alkoholtensionswert der verschieden konz. Lösungen von der Strukturänderung der Calciumchlorid-Solvathülle abhängt. Die Frage, ob und in welchem Maß ein anderes Kation an Stelle des Calciums den Alkoholtensionswert beeinflußt, suchten wir am Beispiel des Zinkchlorids zu beantworten. Es war mit Recht zu erwarten, daß Zinkchlorid einen dem Calciumchlorid analogen Einfluß ausüben muß.

Zinkchlorid ist sowohl in Wasser als auch in Äthanol äußerst leicht löslich. Es verhält sich demgemäß so wie das Calciumchlorid, übertrifft dieses aber in bezug auf Hygroskopizität und wird deshalb mit Vorliebe als wasserentziehendes Mittel angewandt.

Die dreikomponentigen Versuchslösungen wurden unter Anwendung 96%igen Äthanols, dest. Wassers und einer wäßrigen Zinkchloridstammlösung hergestellt. Diese stellten wir aus spektralanalytisch geprüftem gran. Zink und dest. Salzsäure her, und zwar so, daß Zink im Überschuß angewandt wurde. Die verhältnismäßig viel Wasser enthaltende $ZnCl_2$-Lösung mußte mittels Destillation stark eingeengt werden. Der Zn^{2+}- und Cl^--Gehalt der so erhaltenen Lösung wurde analytisch bestimmt, gravimetrisch über das Zinkammoniumphosphat, komplexometrisch und argentometrisch nach *Volhard*. Der bei der Destillation aufgetretene

Chloridverlust mußte durch eine berechnete Menge an Salzsäure ergänzt werden. Die Salzkonzentration der Stammlösung betrug: 76,00 g/g% $ZnCl_2$.

Der Alkoholgehalt der mit der dreikomponentigen Flüssigkeit im Gleichgewicht stehenden Dampfphase wurde titrimetrisch bestimmt. Tabelle 1 enthält die auf Grund unserer Meßergebnisse berechneten partialen Äthanoltensionswerte. Aus den Angaben der Tabelle folgt, daß in erster Linie der dem zweikomponentigen System Äthanol-Wasser

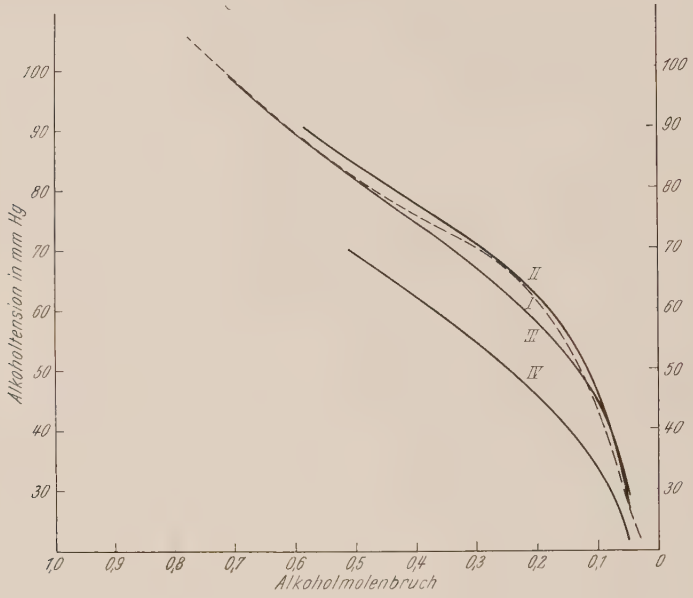


Abb. 1

charakteristische Konzentrationsbereich, beim Alkoholmolenbruch von 0,2, erfaßt wurde. Die Abhängigkeit des Alkoholdampfdruckes von der Zusammensetzung der flüssigen Phase wurde graphisch auf Abb. 1 dargestellt. Zum Vergleich zeichneten wir auch die dem System Äthanol-Wasser[4] entsprechenden Werte ein. Aus den Angaben der Tabelle 1 und dem Ablauf der Kurven auf Abb. 1 kann festgestellt werden, daß die Alkoholtension bei systematischem Erhöhen der Zinkchloridkonzentration anfangs etwas ansteigt, um dann stark zu sinken. Das zunächst erhöhend und dann erniedrigend wirkende Verhalten des Zinkchlorids kann, ebenso wie das des Calciumchlorids, mit der Bildung von Aquo- und Alkoholatokomplexen gedeutet werden. Mit der Konzentrationserhöhung des Zinkchlorids und des Äthanols nimmt die Zahl der im Inneren der Solvathülle befindlichen Alkoholmoleküle zu. Dies wirkt

sich aber auffallenderweise in viel größerem Maß auf den Tensionswert des Äthanols als auf die Viskosität der flüssigen Phase aus.

Tabelle 1. Alkoholtension des Systems Äthanol-Wasser-Zinkchlorid bei $t = 39{,}34°$ C, entspricht $1/T = 3{,}200 \cdot 10^{-3}$ °K^{-1}

Zinkchlorid		Äthanol		Alkoholtension in mm Hg	log p
Molenbruch	g/g %	Molenbruch	g/g %		
0,010	6,61	0,050	11,22	27,38	1,4375
	6,19	0,100	21,01	45,74	1,6603
	5,50	0,200	36,95	62,00	1,7924
	4,93	0,300	50,16	71,11	1,8519
	4,10	0,500	69,32	84,37	1,9262
0,050	26,89	0,050	9,12	28,11	1,4488
	25,48	0,100	17,29	43,27	1,6362
	23,10	0,200	31,02	58,18	1,7648
	21,05	0,300	42,83	67,14	1,8270
	17,95	0,500	60,69	82,22	1,9150
	15,94	0,700	73,76	99,52	1,9979
0,100	43,61	0,050	7,40	21,88	1,3400
	45,55	0,100	13,23	34,03	1,5319
	38,48	0,200	25,84	45,51	1,6581
	35,60	0,300	36,21	54,60	1,7372
	31,07	0,500	52,50	69,14	1,8397

In Abb. 2 wurde die Viskosität als Funktion der Lösungszusammensetzung graphisch dargestellt. Auch in diesem Fall trugen wir die ent-

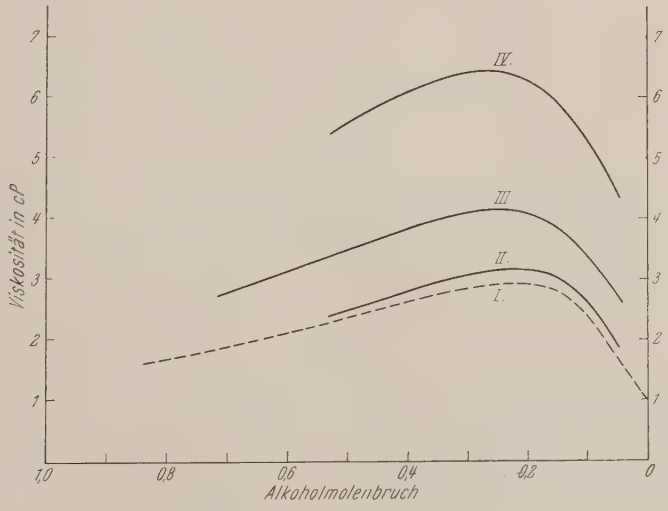


Abb. 2

sprechenden Werte des zweikomponentigen Systems ein. Die Tendenz, wonach mit zunehmender Zinkchloridkonzentration die Viskosität stark ansteigt, ist hier zwar nicht so ausgeprägt wie beim Calciumchlorid[3], aber trotzdem eindeutig feststellbar. Der charakteristische Kurvenverlauf des zweikomponentigen Systems ändert sich kaum, wenn Zinkchlorid in steigender Menge zugesetzt wird. Beim Calciumchlorid[3] konnte demgegenüber eine bedeutende Änderung festgestellt werden; Kurve *IV* weist in diesem Fall im untersuchten Konzentrationsbereich kein Maximum mehr auf.

Das abweichende Verhalten der beiden Salze kann nur mit dem unterschiedlichen Solvatationsvermögen des Calcium- und Zinkions erklärt werden. Der grundlegende Unterschied zwischen den beiden Ionen besteht in ihrem verschieden großen Radius bzw. Eigenvolumen und in ihrer polarisierenden Wirkung auf die Moleküle der Solvathülle. Das Zinkion übt demgemäß eine größere Wirkung auf die Alkoholtension aus, was auch durch einen Vergleich der jetzigen mit den bereits in einer früheren Arbeit[3] publizierten Ergebnissen festgestellt werden kann.

Zusammenfassung

Die Verfasser bestimmten mit Hilfe ihres Dampfraumanalysenverfahrens die Alkoholtension über Äthanol-Wasser-Zinkchlorid-Lösungen. Auch die Viskosität der flüssigen Phase wurde gemessen. Die Meßergebnisse werden mit den beim Calciumchlorid in einer früheren Arbeit erhaltenen verglichen.

Summary

With the aid of their vapor space analytical procedure the authors determined the alcohol tension above ethanol-water-zinc chloride solutions. The viscosity of the liquid phase was also measured. The findings were compared with those obtained with calcium chloride in a previous study.

Résumé

Les auteurs ont déterminé la tension de vapeur de l'alcool sur des solutions éthanol-eau-chlorure de zinc par leur méthode d'analyse à chambre de vaporisation. Ils ont également déterminé la viscosité de la phase liquide. Les résultats des mesures sont comparés à ceux qui ont été obtenus antérieurement avec le chlorure de calcium.

Literatur

[1] *E. Schulek, E. Pungor* und *J. Trompler*, Mikrochim. Acta [Wien] **1959**, 18.
[2] *E. Schulek, J. Trompler*, Fr. *Lányi I. Konkoly Thege* und *E. Pungor*, Mikrochim. Acta [Wien] **1959**, 22.
[3] *E. Schulek, E. Pungor, J. Trompler* und Fr. *Lányi I. Konkoly Thege*, Mikrochim. Acta [Wien] **1959**, 706.
[4] *E. Schulek, E. Pungor* und *J. Trompler*, Mikrochim. Acta [Wien] **1957**, 85.

Laboratorio da Produção Mineral, Ministerio da Agricultura, Rio de Janeiro, Brasilien, und Forschungslaboratorium Loba-Chemie, Wien XIX

Nachweis und Unterscheidung von Phenylschwefelsäure und Phenolsulfosäure in der Tüpfelanalyse

Von

F. Feigl und **V. Anger**

(Eingegangen am 1. Februar 1960)

An anderer Stelle wurde darauf hingewiesen[1], daß in der Tüpfelanalyse Phenoldämpfe durch eine zweckmäßige Abänderung der Gibbsschen Indophenolreaktion[2] empfindlich nachweisbar sind. Dies ermöglicht die Erkennung von Verbindungen, die bei trockenem Erhitzen, gegebenenfalls unter Mitwirkung geeigneter Zusätze, Phenol abspalten.

Es war naheliegend, das Verhalten der zueinander isomeren Phenylschwefelsäure und Phenolsulfosäure zu prüfen, bei denen eine Hydrolyse zu Schwefelsäure und zu mit Wasserdämpfen flüchtigem Phenol zu erwarten ist:

$$C_6H_5OSO_3H + H_2O \rightarrow H_2SO_4 + C_6H_5OH \qquad (1)$$

$$HOC_6H_4SO_3H + H_2O \rightarrow H_2SO_4 + C_6H_5OH \qquad (2)$$

Die Hydrolyse der gegen Alkalihydroxyd resistenten Phenylschwefelsäure gemäß (1) erfolgt, wie *Baumann*[3] festgestellt hat, sehr leicht durch Erwärmen mit verd. Mineralsäuren. Unter diesen Bedingungen werden Phenolsulfosäuren nicht angegriffen. Hingegen kann der Eintritt von Reaktion (2) und die damit verbundene Abspaltung von Phenol sehr leicht durch Erhitzen von Phenolsulfosäuren oder deren Salzen mit Bernsteinsäure oder Phthalsäure auf 220 bis 250° herbeigeführt werden. Dies ist darauf zusückzuführen, daß diese Dicarbonsäuren beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt (185° bzw. 191°) unter Andydridbildung Wasser abspalten, das als quasi überhitzter Wasserdampf die Hydrolyse von Phenolsulfosäuren gemäß (2) bewirkt. Derselbe Effekt zeigt sich beim Erhitzen von Phenolsulfosäuren mit Mangansulfathydrat auf 200°, wobei das Salz sein Kristallwasser verliert[4]. Es handelt sich demnach zweifellos um den Eintritt einer sogenannten Pyrohydrolyse[5], von der

gezeigt wurde, daß sie hydrolytische Aufspaltungen ermöglicht, die auf nassem Wege nicht eintreten.

Der Ablauf der Reaktionen (1) und (2) gestattet demnach durch den Nachweis des hierbei abgespaltenen Phenols in der Gasphase mittels der Gibbsschen Reaktion den Nachweis und die Unterscheidung von Phenylschwefelsäure und Phenolsulfonsäuren.

Nachweis von Phenylschwefelsäure

Ausführung: Ein Tropfen der Probelösung wird in einer Mikroeprouvette mit einem Tropfen 2-n Schwefelsäure versetzt und erwärmt. Das offene Ende der Eprouvette wird mit einem Scheibchen Filtrierpapier bedeckt, das mit einer gesättigten Lösung von 2,6-Dichlorchinon-4-chlorimid in Benzol imprägniert wurde. Nach einigen Minuten wird das Papier über Ammoniak geräuchert. Bei positivem Ausfall der Reaktion entsteht auf dem Papier ein blauer Fleck.

Erfassungsgrenze: 0,3 μg Phenylschwefelsäure.

Nachweis von Phenolsulfonsäuren

Ausführung: Eine kleine Menge der festen Probe oder der Trockenrückstand eines Tropfens der Probelösung wird in einer Mikroeprouvette mit einigen Zentigramm Bernsteinsäure oder Phthalsäure versetzt und die Eprouvette im Glycerinbad auf 220° erwärmt. Das offenen Ende der Eprouvette wird, wie oben beschrieben, mit einem Scheibchen imprägniertem Filtrierpapier bedeckt. Nachdem die Temperatur des Glycerinbades die vorgeschriebene Höhe erreicht hat, wird nach einigen Minuten das Filtrierpapier über Ammoniak geräuchert. Ein blauer Fleck zeigt positiven Ausfall der Reaktion an.

Erfassungsgrenze: 0,6 μg p-phenolsulfonsaures Natrium. In gleicher Weise reagieren bei Temperaturen bis 250° Sulfosäuren von 1-Naphtholen, die in der Gasphase mit Gibbsschem Reagens Indophenole bilden, wie z. B. 1-Naphthol-4-sulfonsäure und 1-Naphthol-5-sulfonsäure.

Zusammenfassung

Phenylschwefelsäure läßt sich empfindlich nachweisen durch die Freisetzung von Phenol beim Erwärmen mit verd. Mineralsäuren.

Aus Phenolsulfonsäuren und 1-Naphtholsulfonsäuren läßt sich durch Erhitzen mit Bernsteinsäure auf 220° freies Phenol bzw. 1-Naphthol freisetzen.

Die flüchtigen Phenole lassen sich in der Gasphase mit der Gibbsschen Indophenolreaktion nachweisen, wodurch ein empfindlicher Nachweis für Phenol- und 1-Naphtholsulfonsäuren ermöglicht wird.

Summary

Phenylsulfuric acid can be readily detected through the release of phenol on heating with dilute mineral acids.

On heating with succinic acid to 220° C, phenolsulfonic acids and 1-naphtholsulfonic acids yield phenol and 1-naphthol, respectively.

The volatile phenols can be detected in the gas phase by the Gibbs indophenol reaction, and this makes possible a sensitive test for phenol- and 1-naphtholsulfonic acids.

Résumé

Le sulfate de diphényle peut être identifié avec sensibilité par libération du phénol qui se produit lorsqu'on le chauffe avec un acide minéral dilué. Lorsqu'on chauffe les acides phénolsulfoniques et naphtol-1 sulfoniques en présence d'acide succinique à 220° on libère du phénol ou du naphtol-1. Les phénols volatils sont identifiés en phase gazeuse par la réaction à l'indophénol de Gibbs qui permet en définitive une identification sensible des acides phénolsulfoniques et naphtol-1 sulfoniques.

Literatur

[1] *F. Feigl* und *E. Jungreis*, Analyt. Chemistry **31**, 2099, 2101 (1959).
[2] *D. Gibbs*, J. Biol. Chem. **72**, 649 (1927).
[3] *E. Baumann*, Ber. dtsch. chem. Ges. **11**, 1908 (1878).
[4] Vgl. *Cl. Duval*, Inorganic Thermogravimetric Analysis. New York: Elsevier. 1953. S. 189.
[5] *F. Feigl*, Angew. Chem. **70**, 166 (1958); vgl. auch *F. Feigl, D. Hagenauer* und *E. Jungreis*, Talanta **1**, 80 (1958).

Aus dem Institut für allgemeine Chemie der Technischen Universität Budapest

Mikrobestimmung einiger Elemente in organischen Verbindungen nach Aufschluß mit Kalium

I. Halogenbestimmung

Von

L. Mázor, L. Erdey und T. Meisel

(Eingegangen am 1. Februar 1960)

Der Lassaignesche Aufschluß ist zum Nachweis einiger Elemente in organischen Verbindungen längst bekannt[1]. Das Prinzip der Methode wurde auch zu quantitativen Bestimmungen schon öfters herangezogen, sowohl in der ursprünglichen Form durch Aufschluß mit metallischem Kalium[2, 7], als auch unter Anwendung anderer Metalle wie Magnesium[3], Calcium[4] und Lithium[5]. Man gelangte jedoch nur dann zu befriedigenden Ergebnissen, wenn der Aufschluß in geschlossenen Gefäßen (z. B. in zugeschmolzenen Glasröhren) vorgenommen wurde. In offenen Gefäßen entweicht nämlich, unzersetzt oder teilweise schon zersetzt, stets ein Teil der meisten Verbindungen. Das Gefäß zu verschließen, ist jedoch umständlich, mitunter auch gefährlich. Wir versuchten deshalb, das Verfahren so zu modifizieren, daß man den Aufschluß nicht allzu flüchtiger Verbindungen auch in offenen Gefäßen durchführen kann.

Streut man auf die an die tiefste Stelle des Aufschlußröhrchens gebrachte Probe kleine Glaskügelchen, bringt darüber das Kalium und läßt es nach dem Schmelzen zur Substanz fließen, so gelingt der Aufschluß ohne Verluste. Die große Oberfläche des über die Glaskügelchen verteilten Metalls reagiert vollständig mit den flüchtigen Pyrolyseprodukten.

Aufschluß

Reagenzien und Geräte

1. Aufschlußrohr aus schwer schmelzbarem Glas, ungefähr 100 mm lang, mit einem inneren Durchmesser von 6 bis 8 mm.
2. Glaskügelchen von 2 mm Durchmesser.

3. Kalium. Aus dem mit Petroläther gewaschenen Kalium schneidet man einen Würfel von ungefähr 100 mg Gewicht heraus, sticht ihn auf einen spitzigen Glasstab und tunkt zwecks Reinigung für einen Augenblick in absoluten Methylalkohol.

Mit Hilfe eines Wägeröhrchens mit langem Stiel bringt man ungefähr 8 bis 10 mg der Probe in das Aufschlußrohr und gibt soviel Glaskügelchen darauf, daß eine etwa 15 mm breite Schicht die Substanz bedeckt; darauf setzt man das gereinigte Stück Kalium. Man erwärmt nun das Kalium im schief gehaltenen Aufschlußrohr über der Flamme eines Mikrobrenners, bis es schmilzt und verteilt das geschmolzene Metall durch energisches Schütteln auf der Oberfläche der Glaskügelchen und dem Boden des Aufschlußrohres. Man glüht von oben beginnend die Schicht langsam durch, bis auch der Boden des Aufschlußrohres rotglühend wird. Nun läßt man das Rohr abkühlen und das überschüssige Kalium mit 0,5 bis 1 ml Methanol reagieren. Es ist ratsam, das Rohr hierbei in kaltem Wasser zu kühlen. Endlich spült man den Inhalt des Rohres in einen Titrierkolben über. Ist die Schmelze nicht vollständig aufgelöst oder haften z. B. Kohleteilchen an den Wänden, oder handelt es sich um bromhaltige Stoffe, so bringt man nochmals 2 bis 3 ml Wasser in das Rohr, säuert mit einem Tropfen Salpetersäure an und kocht für 1 bis 2 Minuten. Diese saure Lösung gießt man ebenfalls in den Kolben.

Kainz befaßte sich mit Fragen der quantitativen Bestimmung von Halogenen nach Aufschluß durch Kalium in geschlossenen Röhren. Er führte die Chloridbestimmung nach *Volhard* durch und stellte fest, daß ein Mehrverbrauch an Maßlösung eintritt, weil die Oberfläche der bei der reduktiven Zersetzung der organischen Verbindung entstandenen Kohleteilchen aktiv ist und Silbernitrat adsorbiert. Diesen Fehler beseitigte er, indem die Kohle durch Wasserstoffperoxyd oder Eisen(III)-ionen desaktiviert wurde. Die gleiche Erscheinung wurde auch von uns beobachtet. Wir fanden, daß bei der Zersetzung halogenfreier Substanzen (z. B. Benzoesäure), je nach der Größe der Einwaage 0,3 bis 0,8 ml 0,01-n Silbernitratlösung verbraucht wurden.

Die Methode nach *Volhard* ist jedoch bei Anwendung 0,01-n Maßlösung nicht genügend genau und auch etwas umständlich, da der Silberhalogenidniederschlag abfiltriert werden mnß. Wir führten deshalb unsere Analysen nach der von *Erdey* und Mitarbeitern[7,8] angegebenen Methode durch. Hierbei titriert man Chlorid direkt mit Silbernitratlösung gegen Variaminblauacetat als Redoxindikator. Das Potential der die Halogenide enthaltenden, schwach sauren Lösung steigt durch überschüssige Silberionen sprunghaft. Diesen Potentialsprung zeigt der Indikator sehr scharf mit intensiver blauer Färbung an. Den Farbwechsel kann man auch in der von Kohleteilchen getrübten Lösung sehr gut

beobachten, es ist also keine Filtration nötig. Die Desaktivierung der Kohleteilchen ist aber notwendig.

Da Eisen(III)-ionen den Indikatorumschlag stören, kocht man nach *Kainz*[6] die alkalische Lösung mit Wasserstoffperoxyd. Nach dieser Behandlung verbrauchten die Aufschlußlösungen halogenfreier Substanzen kein Silbernitrat mehr. Ein Teil des Jodids wird zwar durch die alkalische Behandlung mit Wasserstoffperoxyd zu Jodat oxydiert, das man jedoch in der angesäuerten Lösung mit Magnesium wieder zu Jodid reduzieren kann.

Titration

Reagenzien

1. Wasserstoffperoxydlösung, 30%ig.
2. Silbernitratlösung, 0,01-n und 0,002-n, bereitet durch Verdünnen einer 0,1-n Lösung.
3. Variaminblauacetatlösung: Man verreibt 0,2 g Variaminblau B-Base mit wenig Wasser und reduziert den Brei mit 1 bis 2 Tropfen 0,1-n Ascorbinsäurelösung, bis er farblos wird. Den Brei bringt man in einen 50-ml-Scheidetrichter und versetzt mit 5 ml n Natronlauge. Die freigesetzte Leukobase schüttelt man mit 20 bis 25 ml Benzol aus, läßt die wäßrige Schicht ab, fügt zur Benzolphase 20 ml 20%ige Essigsäure und schüttelt. Die essigsaure Lösung dient als Indikator, man kann sie ungefähr 2 Wochen hindurch benützen.
4. Salpetersäure, 10%ig, frei von Halogenid und Nitrit.
5. Kalilauge, 10%ig, halogenfrei.
6. Acetatpufferlösung, $p_H = 3{,}6$.

Enthält die Probe neben Halogen weder Stickstoff noch Schwefel, so fügt man zu der im Titrierkolben befindlichen alkalischen Lösung 10 Tropfen 30%ige Wasserstoffperoxydlösung und kocht 5 Minuten zwecks Desaktivierung der Kohleteilchen. Diese Zeit genügt auch zur Zersetzung des überschüssigen Wasserstoffperoxyds. Die abgekühlte Lösung wird gegen Phenolphthalein mit Salpetersäure neutralisiert, mit 10 ml Pufferlösung und 10 Tropfen Indikatorlösung versetzt und mit 0,01-n Silbernitratlösung solange titriert, bis die trübe, graue Lösung zuerst eine schwachblaue Farbe annimmt, die dann auf Zusatz eines weiteren Tropfens der Maßlösung violett wird.

Das Jodid wird in der alkalischen Lösung durch Wasserstoffperoxyd teilweise zu Jodat oxydiert. Liegt also eine jodhaltige Substanz vor, so setzt man zur angesäuerten Lösung ungefähr 0,1 g Magnesiumpulver und reduziert das Jodat zu Jodid. Nach Auflösen des Magnesiums kocht man die Lösung auf, kühlt sie ab, versetzt sie mit Puffer- und Indikatorlösung und titriert wie angegeben. Zur Titration kann auch eine 0,002-n

Silbernitratlösung benützt werden, der Farbumschlag ist auch dann noch genügend scharf.

Enthält die Probe auch Stickstoff, so verkocht man aus der angesäuerten Lösung den Cyanwasserstoff. Schwefel allein stört nicht, da er in der alkalischen Lösung zu Sulfat oxydiert wird. Sind jedoch Schwefel und Stickstoff gemeinsam anwesend, so kann man nach alkalischer Desaktivierung der Kohle den Cyan- und Schwefelwasserstoff aus der angesäuerten Lösung nicht gemeinsam verkochen, da der infolge der alkalischen Oxydation entstehende Schwefel mit dem Cyanid Rhodanid bilden kann, das die argentometrische Titration stört. In diesem Fall verfährt man folgendermaßen: Die alkalische Lösung säuert man wenig an und entfernt Cyan- und Schwefelwasserstoff durch Kochen. Nun

Tabelle 1. Beleganalysen

Substanz	Halogen % ber.	Halogen % gef.	Durchschnitt	Δ %
Tetrachlorphthalsäure .	46,69	46,27 46,88 46,66 46,10	46,48	— 0,21
Butylchloralhydrat ...	55,01	55,00 54,64 54,80	54,84	— 0,17
Trichlorphenol	53,84	53,86 53,85 53,78	53,83	— 0,01
Dinitrochlorbenzol	17,46	17,16 17,60 17,14	17,30	— 0,16
Dinitrobrombenzol	32,35	32,64 32,39 32,50 32,42	32,49	+ 0,14
p-Brombenzoesäure ...	39,76	39,90 39,77 39,79 39,60	39,77	+ 0,01
p-Bromanilin	46,53	46,51 45,31 46,64	46,49	— 0,04
Dijodsalicylsäure	65,09	64,98 65,40 65,45	65,27	+ 0,18

alkalisiert man die heiße Lösung mit Natronlauge, versetzt sie mit 10 Tropfen Wasserstoffperoxyd und kocht 5 Minuten zwecks Desaktivierung der Kohle. Dann neutralisiert man neuerdings, fügt Indikator hinzu und titriert mit 0,01-n Silbernitratlösung, wie bereits angegeben.

In der Tabelle sind die Ergebnisse einiger unserer Analysen angeführt.

Zusammenfassung

Der Aufschlnß halogenhaltiger organischer Substanzen mit metallischem Kalium kann auch in einem offenen Gefäß durchgeführt werden, wenn zwischen die Substanz und das Kalium eine Schicht aus Glaskügelchen gesetzt wird. Nach Desaktivierung der störenden Kohleteilchen titriert man die Halogenide argentometrisch gegen Variaminblauacetat als Redoxindikator mit 0,01-n oder im Fall von Jod mit 0,002-n Silbernitratlösung. Zur Analyse flüchtiger Verbindungen ist das Verfahren nicht geeignet.

Summary

The decomposition of organic compounds containing halogen by metallic potassium can be conducted also in an open vessel if a layer of small glass balls is placed between the sample and the potassium. After the interfering carbon particles have been deactivated, the halides are titrated argentometrically with Variamine blue as redox indicator; 0.01 *N* silver nitrate is used, or 0.002 *N* in the case of iodide. The method is not suitable for the analysis of volatile compounds.

Résumé

L'attaque de substances organiques halogénées par le potassium peut être effectuée en récipient ouvert lorsque l'on intercale entre la substance et le potassium une couche de petites billes de verre. Après désactivation des particules gênantes de charbon les halogénures sont titrés argentométriquement, en utilisant l'acétate de bleu de variamine comme indicateur d'oxydoréduction, avec une solution 0,01 *N* de nitrate d'argent ou 0,002 *N* dans le cas de l'iode. La technique ne se prête pas à l'analyse de combinaisons volatiles.

Literatur

[1] *J. L. Lassaigne*, C. r. acad. sci., Paris **16**, 787 (1843).

[2] *K. Bürger*, Angew. Chem. **54**, 479 (1941); Die Chemie **55**, 245 (1942); *G. Kainz*, Mikrochem. **35**, 466 (1950); **38**, 124 (1951).

[3] *W. Schöniger*, Mikrochim. Acta [Wien] **1954**, 74; **1957**, 869.

[4] *A. P. Terentev, P. N. Fedosejev* und *N. P. Ivasheva*, Zhur. Anal. Chim. **13**, 344 (1955); zitiert nach Chem. Abstr. **51**, 1772b (1957).

[5] *W. Radmacher* und *P. Mohrhammer*, Z. analyt. Chem. **141**, 419 (1954).

[6] *G. Kainz*, Mikrochem. **39**, 1, 75 (1952).

[7] *L. Erdey, I. Buzás* und *K. Vigh*, Talanta **1**, 377 (1958).

[8] *L. Erdey, L. Mázor* und *T. Meisel*, Mikrochim. Acta [Wien] **1958**, 140.

Aus dem Institut für allgemeine Chemie der Technischen Universität Budapest

Mikrobestimmung einiger Elemente in organischen Verbindungen nach Aufschluß mit Kalium

II. Schwefelbestimmung

Von

L. Mázor, L. Erdey und **T. Meisel**

(Eingegangen am 1. Februar 1960)

In der vorhergehenden Mitteilung[1] berichteten wir über ein Verfahren zur Halogenbestimmung in organischen Verbindungen nach Aufschluß mit Kalium in einem offenen Proberohr. Den Schwefelgehalt solcher Verbindungen kann man ebenfalls derart bestimmen[2]. Das als Mikroverfahren hierzu häufig benützte Verfahren von *Zimmermann*[3] hat jedoch mehrere Nachteile, und zwar muß der Aufschluß in geschlossenen Gefäßen erfolgen und nachher der Schwefelwasserstoff abdestilliert werden. Außerdem ist die jodometrische Titration des Cadmiumsulfids mit 0,01-n Maßlösung häufig ziemlich unsicher[4].

Wir suchten deshalb ein Verfahren, um den Aufschluß in offenen oder geschlossenen Gefäßen durchführen und die Destillation vermeiden, also das Sulfidion in der Aufschlußlösung direkt und auch mit 0,01-n Maßlösung verläßlich bestimmen zu können.

Mehrere Methoden wurden diesbezüglich untersucht und ein Verfahren von *Iimori*[5] für geeignet gefunden. Danach wird das Sulfid in alkalischer Lösung mit Hexacyanoferrat(III) gemäß folgender Reaktion titriert:

$$S^{2-} + 2\,[Fe(CN)_6]^{3-} = S + 2\,[Fe(CN)_6]^{4-}.$$

Iimori benützte zur Endpunktanzeige Nitroprussidnatrium. In 0,01-n Lösungen ist jedoch die Indikation nicht genügend empfindlich; die Analysenergebnisse sind zu tief. Unter Beibehaltung des Prinzips des Verfahrens suchten wir nach einer geeigneteren Indikation.

Zur Endpunktanzeige von Redoxtitrationen bewährte sich gut das Luminol (3-Aminophthalsäurehydrazid), worüber einer von uns schon früher berichtete[6]. Dieser chemilumineszierende Stoff zeigt in 0,1-n

alkalischer Lösung den ersten Tropfen überschüssiger 0,01-n Hexacyanoferrat(III)-lösung bei der Titration von Sulfidionen mit deutlichem Leuchten an.

Es ist bekannt, daß Luftsauerstoff Sulfidionen oxydiert. Diese Oxydation findet in verd. Lösungen schon in beträchtlichem Ausmaß statt. Man kann sie jedoch vermeiden, wenn man die Lösung mit Alkalisulfit versetzt[7]. Unter unseren Arbeitsbedingungen wird nur das Sulfid durch Hexacyanoferrat(III) oxydiert, Sulfit bleibt unverändert. In Anwesenheit von Sulfit erfordert die Titration daher keine Inertgasatmosphäre.

In der vorhergehenden Mitteilung[1] wurde erwähnt, daß die in der Aufschlußlösung suspendierte Kohle Silberionen adsorbiert und daher einen Mehrverbrauch an Maßlösung verursacht. Auch bei der Schwefelbestimmung ist ein solcher Mehrverbrauch zu beobachten. Beim Aufschluß und nachfolgender Titration schwefelfreier Verbindungen (z. B. Benzoesäure) ergab sich ein Blindwert, der jedoch, im Gegensatz zu der Halogenbestimmung, unabhängig von der Größe der Einwaage, stets 0,20 bis 0,25 ml 0,01-n Maßlösung betrug. Diesen Blindwert verursacht also nicht eine Adsorption an Kohle, was auch verständlich ist, da die negativen Hexocyanoferrat(III)-ionen durch die Kohle nicht in solchem Maß adsorbiert werden können wie die positiven Silberionen. Ebenso kann aber auch keine Reduktion den Blindwert verursachen, da in einer so verd. Lösung das Cyanoferrat(III) die Kohleteilchen nicht oxydiert. Schließlich wurde gefunden, daß der Blindwert durch die Schwefelspuren des zum Aufschluß benützten Kaliums hervorgerufen wird. Je mehr Kalium wir anwendeten, desto höher fiel der Blindwert aus. Der Schwefelgehalt des Kaliums wurde nach der Methode von *Zimmermann* bestimmt. Im Absorptionsgefäß wurde das Auftreten von Cadmiumsulfid tatsächlich beobachtet. 100 mg Kalium verbrauchten im Durchschnitt 0,12 ml 0,02-n Jodlösung; dies entspricht ungefähr 0,04 mg = 0,04% Schwefel. Wenn auch der durch das Kalium verursachte Blindwert nicht bedeutend ist und bei besseren Kaliumsorten eventuell auch völlig verschwindet, ist es doch ratsam, das Kalium stets auf Schwefel zu untersuchen und den etwaigen Gehalt in Rechnung zu setzen.

Der Aufschluß zwecks Schwefelbestimmung erfolgt wie in der schon zitierten Veröffentlichung[1] angegeben, also so, daß in das Proberohr zwischen die zu prüfende Substanz und das Kalium Glaskügelchen gefüllt werden und das geschmolzene Kalium durch die Glaskugelschicht zur Substanz fließt. Flüchtige Verbindungen schließt man im geschlossenen Rohr nach *Zimmermann* auf.

Reagenzien

1. Hexacyanoferrat(III)-lösung, 0,01-n. Sie wird aus 0,1-n Lösung durch Verdünnen bereitet und in einer dunklen Flasche aufbewahrt.

2. Natronlauge, 1-n.
3. Natriumsulfit, krist., p. a.
4. Luminol (3-Aminophthalsäurehydrazid), 0,01%ige wäßrige Lösung.
5. Methanol, abs.

Nach erfolgtem Aufschluß läßt man abkühlen und versetzt das überschüssige Kalium mit 0,5 bis 1 ml Methanol. Es ist ratsam, dabei das Rohr von außen mit Wasser zu kühlen. Die Aufschlußlösung spült man in einen 250-ml-Titrierkolben, fügt 0,5 g Natriumsulfit und 8 ml n Natronlauge hinzu und verdünnt mit Wasser auf ungefähr 100 ml. Nun wird die Lösung mit 2 bis 3 ml Luminollösung versetzt und bei Dunkelheit mit 0,01-n Cyanoferrat(III)-lösung titriert. Eine einfache Vorrichtung[8] erleichtert die Titration bei Dunkelheit; sie besteht aus einer Anstoßplatte. Wird der Hahn auf die eine Seite der Platte gedreht, so rinnt die Maßlösung aus der Bürette; dreht man den Hahn auf die andere Seite der Platte, so tropft die Flüssigkeit nur gleichmäßig. Zu Beginn der Titration leuchtet die Lösung an der Einflußstelle der Maßlösung auf, dieses Licht

Tabelle 1. Beleganalysen

Substanz	% S ber.	% S gef.	Durchschnitt	Δ %
Dibenzilsulfid (Aufschluß im offenen Rohr)	14,96	14,98 15,30 14,73 15,04 15,28 15,31	15,11	+ 0,15
Difurylsulfon (Aufschluß im offenen Rohr)	14,69	14,30 14,86 14,31 14,47 14,44	14,47	— 0,22
d-l-Methionin (Aufschluß im geschlossenen Rohr)	21,48	21,52 21,72 21,34 21,47 21,57	21,52	+ 0,04
Glutathion (Aufschluß im geschlossenen Rohr)	10,43	10,21 10,63 10,28 10,45	10,39	— 0,04
Sulfanilsäure (Aufschluß im offenen Rohr)	18,51	18,60 18,79 18,44 18,38 18,65	18,57	+ 0,06

verschwindet jedoch beim Umrühren sofort. Nahe dem Endpunkte setzt man die Maßlösung tropfenweise zu, bis die Lösung in ihrem vollen Umfang leuchtet. Nach 20 bis 30 Sekunden beginnt dann ein allmähliches, langsames Schwächerwerden des Lichtes. Eine in organischen Verbindungen übliche Halogenmenge stört die Titration nicht. Bei der Analyse stickstoffhaltiger Verbindungen setzt man vor der Titration 8 Tropfen einer 40%igen Formaldehydlösung zur Lösung, um zu verhindern, daß das aus dem Stickstoff entstehende Cyanid die Indikatorwirkung stört.

Die Tabelle 1 enthält die Ergebnisse einiger derart durchgeführter Schwefelbestimmungen.

Zusammenfassung

Es wurde über ein Mikroverfahren zur Schwefelbestimmung in organischen Verbindungen berichtet. Nach Aufschluß mit Kalium im offenen oder geschlossenen Rohr wird das Sulfid direkt mit 0,01-n Hexacyanoferrat(III)-lösung titriert. Als Indikator dient Luminol (3-Aminophthalsäurehydrazid), das den Endpunkt durch Leuchten anzeigt.

Summary

A report is given of a micro method for determining sulfur in organic compounds. After decomposition with potassium in an open or closed tube, the sulfide is titrated directly with 0.01 *N* hexacyanoferriate(III). The indicator is Luminol (3-aminophthalic hydrazide); the endpoint is shown by luminescence.

Résumé

Publication d'une micro-méthode de détermination du soufre dans les composés organiques. Après attaque par le potassium en tube ouvert ou fermé le sulfure est titré directement avec une solution 0,01 *N* d'hexacyanoferrate(III). On emploie comme indicateur le Luminol (hydrazide de l'acide amino-3 phtalique) qui indique le point final du titrage par sa luminescence.

Literatur

[1] *L. Mázor, L. Erdey* und *T. Meisel*, Mikrochim. Acta [Wien] **1960**, 412.
[2] *K. Bürger*, Z. angew. Chem. **54**, 479 (1941); Die Chemie **5**, 245 (1942).
[3] *W. Zimmermann*, Mikrochem. **31**, 15 (1943).
[4] *H. Roth* in Pregl-Roth, Quantitative organische Mikroanalyse, 7. Aufl. Wien: Springer-Verlag. 1958. S. 159.
[5] *S. Iimori*, Japan. J. Chem. **1**, 43 (1922); Ref.: Chem. Zbl. *1923*, IV, 998.
[6] *L. Erdey* und *I. Buzás*, Acta Chim. Hung. **6**, 77, 115 (1955).
[7] *M. Wronsky* und *B. Philipp*, Faserforschung und Textiltechnik **9**, 36 (1958).
[8] *L. Erdey* und *I. Buzás*, Acta Chim. Hung. **6**, 80 (1955).

Aus dem Analytischen Laboratorium der Farbenfabriken Bayer A. G., Werk Uerdingen

Eine Mikromethode zur schnellen Bestimmung von Kohlenstoff in organischen Substanzen

Von

Wolfgang Stuck

Mit 3 Abbildungen

(Eingegangen am 4. Februar 1960)

Einleitung

Die Mikrobestimmung organischen Kohlenstoffs erfordert trotz mancher Verbesserungen der Pregl-Methodik durch Automatisierung des Verbrennungsvorganges und durch die Verwendung neuer Katalysatoren und Reagenzien immer noch einen Zeitaufwand von etwa 30 Minuten und vor allem eine sehr sorgfältig arbeitende und auf diesem Gebiet erfahrene Arbeitskraft. Es hat daher in den letzten Jahren nicht an Arbeiten gefehlt, die organische Kohlenstoffelementaranalyse zu beschleunigen und zu vereinfachen[1].

Die C-Analyse läßt sich nur dadurch schneller und einfacher gestalten, daß man versucht, das Wägen der Absorptionsgefäße zu vermeiden; denn die Konditionierung der relativ großflächigen und schweren Absorptionsgefäße, die zur möglichst genauen Ermittlung von Gewichtsdifferenzen um 10 mg notwendig ist, erfordert Zeit und sauberstes Arbeiten. Insofern stellen die in den letzten Jahren veröffentlichten manometrischen und titrimetrischen Methoden zur C-Bestimmung Entwicklungen dar, die auf dieses Ziel gerichtet sind.

Malissa[2] hat nun ein gebräuchliches Analysengerät zur C-Bestimmung in Stahl*, das Leitfähigkeitsmessungen zur Grundlage hat, zur Bestimmung kleinster Mengen organischen Kohlenstoffes (< 1 mg C) herangezogen und recht ermutigende Ergebnisse erzielt. Diese Methode muß insofern als großer Fortschritt gewertet werden, als Wägung, Volumenmessung oder Titration durch eine direkte Anzeige der Kohlenstoffmenge

* Hersteller: H. Wösthoff o. H. G., Apparatebau, Bochum.

auf einem Kompensationsschreiber ersetzt werden. Außerdem handelt es sich dabei um eine Schnellmethode, die in 2 bis 3 Minuten Kohlenstoffwerte liefert. Obwohl bei dieser Methode der Wasserstoff zunächst noch nicht mitbestimmt wird, dem aber wegen seiner relativ ungenauen Bestimmbarkeit nur geringere Bedeutung zukommt und der sich besser getrennt oder in Kombination mit der Stickstoffbestimmung ermitteln läßt, erfüllt diese Arbeitsweise die Forderung nach Beschleunigung und Vereinfachung der Kohlenstoffbestimmung in so hohem Maße, daß es von Interesse war zu untersuchen, ob sie sich auf den normalen Mikromaßstab übertragen läßt, und ob in diesem Bereich die Resultate eine Varianz kleiner als 0,4% haben, die man allgemein von einer Elementaranalyse verlangen muß.

Die CO_2-Registrierung

Das von *Schmidts* und *Baasch*[3] entwickelte Gerät zur CO_2-Bestimmung, das von *Koch* und *Malissa*[4,5] zur C-Bestimmung in Stahl weiterentwickelt wurde, besteht aus Verbrennungsofen, Pumpsystem, Leitfähigkeitsdifferenzmeßzelle und Kompensationsschreiber; es arbeitet nach folgendem Prinzip: Die kohlenstoffhaltige Substanz wird in einem einseitig offenen Rohr in einer Sauerstoffatmosphäre verbrannt. Die Verbrennungsgase werden aus dem Verbrennungsrohr durch eine Pumpe abgesaugt und ein bestimmter Anteil von ihnen durch die mit einer gemessenen Menge verd. Natronlauge gefüllte Leitfähigkeitsdifferenzmeßzelle gedrückt. Das absorbierte CO_2 verursacht eine Widerstandserhöhung, die auf dem Kompensationsschreiber registriert wird.

Mit dieser Apparatur, die zur Kohlenstoff-Mikrobestimmung in organischen Substanzen modifiziert war (anderer Verbrennungsofen und geringere Empfindlichkeit), wurden nun Kohlendioxydbestimmungen durchgeführt, die die Brauchbarkeit des Gerätes für diesen Zweck bestätigten, aber zeigten, daß die Reproduzierbarkeit der Analysenergebnisse für die organische Elementaranalyse nicht ausreichte. Die Auswertung der gefundenen Werte ergab eine Varianz von 0,8%, während 0,4% gefordert werden müssen.

Bei der Untersuchung der Ursachen für die noch unbefriedigende Genauigkeit der CO_2-Anzeige wurde gefunden, daß die schlechte Reproduzierbarkeit der Meßzellenfüllung die Hauptfehlerquelle darstellt. Die Empfindlichkeit der CO_2-Anzeige kann bei diesem Gerät durch die Menge der Lauge in der Meßzelle verändert werden. Um eine konstante Empfindlichkeit zu erhalten, muß die Meßzelle immer mit der gleichen Menge Lauge beschickt werden. Während sich das Füllen mit einer automatischen Pipette exakt durchführen läßt, war ein reproduzierbares Entleeren nicht möglich. Stets blieben unkontrollierbare Mengen Lauge

zurück, die Empfindlichkeitsschwankungen verursachten. Behoben wurde diese Fehlerquelle durch die Einführung der sog. „Destillatspülung": Vor jeder Neufüllung wird die Meßzelle statt mit Lauge mit dest. Wasser ausgespült, und erst dann wird die genau abgemessene Menge Natronlauge einpipettiert. Etwa in der Meßzelle vorhandenes Wasser verursacht keine Empfindlichkeitsänderung, sondern bewirkt nur einen gegenüber der Vergleichsmeßzelle unterschiedlichen Anfangswiderstand, der durch einen zusätzlichen Regelwiderstand elektrisch ausgeglichen wird.

Ferner ergab sich bei diesen Untersuchungen, daß eine geringe Kohlensäureabsorption im Öl der Pumpe einen Gang der Analysenwerte von tieferen zu höheren Werten zur Folge hat. Dieser Fehler läßt sich weitgehend unterdrücken, wenn man die zweckmäßige Empfindlichkeit für Vollausschlag (5 mg C) im Gerät durch die Verwendung eines größeren Teils der Verbrennungsgase bei niederer Meßzellenempfindlichkeit und Vorlage höherkonzentrierter Lauge einstellt. Wir verwenden daher statt 2,5% nun 25% der Verbrennungsgase und dafür statt 0,002-n nun 0,02-n Natronlauge, wobei beide Betriebsarten die gleiche Empfindlichkeit ergeben.

Tabelle 1

Einwaage mg $NaHCO_3$	% C gefunden	Mittelwert	Varianz
51,10	7,14		
64,38	7,15		
61,18	7,17		
50,13	7,16		
62,10	7,11		
52,46	7,13		
61,81	7,14	7,16	± 0,4%
51,80	7,22		
62,05	7,10		
63,90	7,16		
60,22	7,27		
54,22	7,15		
64,70	7,13		
58,00	7,17		
62,30	7,18		

Die Genauigkeit dieser abgeänderten Meßmethode wurde durch Bestimmungen genau definierter Kohlendioxydmengen überprüft, die durch Zersetzung von Natriumbicarbonat erhalten wurden. Eine vollständige Serie von 15 nacheinander ausgeführten Bestimmungen ist in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Die Werte haben eine Varianz von 0,4%. Diese liegt damit in der für die Elementaranalyse geforderten Größenordnung.

Die Schnellverbrennung

Nach der Untersuchung über die Reproduzierbarkeit der Kohlendioxydregistrierung mußte eine geeignete Verbrennungseinrichtung geschaffen werden.

Verbrennungsöfen, wie sie zur Stahlanalyse oder von *Malissa* zur C-Bestimmung im Ultramikromaßstab verwendet werden, sind für die organische Mikroanalyse ungeeignet, da fast jede organische Substanz, wenn man sie in einer Sauerstoffatmosphäre in einen hocherhitzten Ofen bringt, verpufft, was stets zu Kohlenstoffverlusten führt.

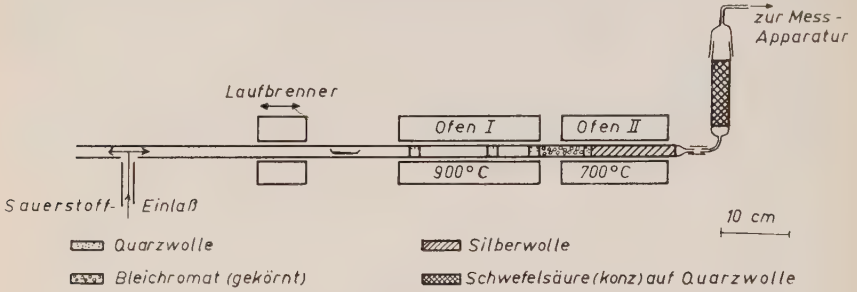


Abb. 1. Verbrennungseinrichtung zur Kohlenstoff-Mikrobestimmung in Verbindung mit der Wösthoff-Apparatur

Mit gutem Erfolg haben wir jedoch eine übliche Verbrennungseinrichtung mit einem Laufbrenner und einem festen Rohrofen verwendet, deren Abmessungen aus Abb. 1 hervorgehen.

Abb. 2 zeigt die vollständige, von uns verwendete Kohlenstoff-Mikrobestimmungsapparatur.

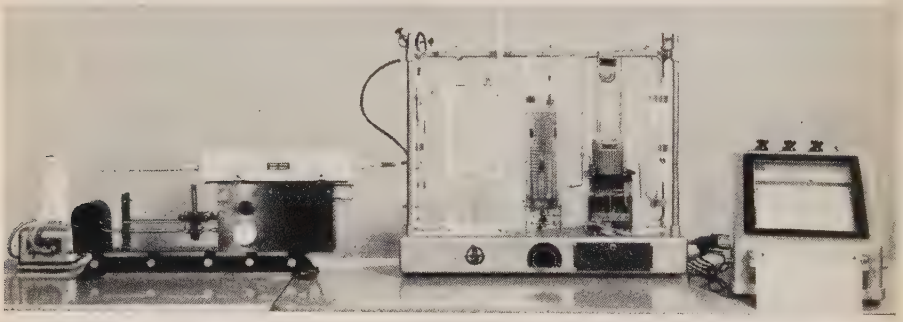


Abb. 2. Gesamtansicht der Kohlenstoff-Mikrobestimmungsapparatur mit Verbrennungsautomat und der Wösthoff-Apparatur mit Registriergerät

Wir haben auch einen normalen Mikroverbrennungsautomat mit einem entsprechenden Quarzrohr von 10 mm Durchmesser mit teilweise gutem Erfolg eingesetzt, fanden aber, daß nicht bei jeder Substanz eine vollständige Verbrennung gewährleistet ist. Denn aus dem Verbrennungsrohr werden von der Pumpe der CO_2-Bestimmungsapparatur 231 ml Gas in der Minute abgesaugt. Diese hohe Gasgeschwindigkeit, die die schnelle CO_2-Registrierung möglich macht, verursacht in einem Rohr von 10 mm

Durchmesser eine Strömungsgeschwindigkeit von 5 cm/sek oder eine Erhitzungsdauer der Gase auf Verbrennungstemperatur von 4 Sekunden. Da diese Zeit nicht immer zur vollständigen Oxydation ausreicht, wurde die Ofenlänge auf 40 cm und der Rohrquerschnitt auf 20 mm vergrößert, was die Verweilzeit der Gase im Ofen auf 30 Sekunden verlängert. Als Rohrfüllung für C-, H- und O-haltige Substanzen dienten zunächst nur einige Quarzwollepfropfen. Eine vollständige Serie nacheinander ausgeführter Verbrennungen der mit Benzoesäure geeichten Apparatur zeigt Tabelle 2.

Tabelle 2
Kohlenstoffschnellbestimmung von
I Benzoesäure: C = 68,84%
II Bisphenol A: C = 78,92%

	Substanz	Einwaage mg	% C gefunden	Abweichung % abs.
1	I	5,882	68,95	+ 0,11
2	I	5,999	68,86	+ 0,02
3	I	5,454	69,13	+ 0,29
4	I	5,357	68,78	— 0,06
5	I	6,184	69,00	+ 0,16
6	II	5,893	78,62	— 0,30
7	I	6,026	68,89	+ 0,05
8	II	5,744	78,65	— 0,27
9	I	5,079	68,69	— 0,15
10	II	5,400	78,83	— 0,09
11	I	4,906	68,45	— 0,39
12	II	4,650	79,02	+ 0,10
13	I	5,606	69,13	+ 0,29
14	II	5,015	78,97	+ 0,05
15	I	5,580	69,00	+ 0,16
16	II	5,664	78,79	— 0,13
17	I	4,819	68,96	+ 0,12
18	II	5,336	78,83	— 0,09
19	I	6,510	68,70	— 0,14
20	II	5,916	78,74	— 0,18
21	I	6,069	68,90	+ 0,06

Die Abweichungen der Analysenresultate von den berechneten Werten sind nicht größer als bei normalen Mikroelementaranalysen. Der Zeitaufwand einer Arbeitskraft für eine vollständige Analyse, den man aus dem Diagrammstreifen (Abb. 3) ablesen kann, beträgt etwa 10 bis 15 Minuten. Eine kürzere Analysendauer hat praktisch wenig Bedeutung, weil dann die Apparatur nicht mehr von einer Arbeitskraft bedient werden kann, da das Einwägen der Proben zum zeitbestimmenden Faktor wird.

Die Verbrennung darf man nur dann im leeren Rohr durchführen, wenn die Verbrennungsprodukte allein aus Kohlendioxyd und Wasser

bestehen. Entstehen bei der Verbrennung aber Oxyde des Stickstoffs oder des Schwefels oder wird Halogenwasserstoff frei, so stören diese die CO_2-Registrierung. Diese Stoffe müssen daher, wie bei der normalen Elementaranalyse, aus dem Gasstrom vor der CO_2-Bestimmungsapparatur restlos entfernt werden. Wegen der relativ hohen Strömungsgeschwindig-

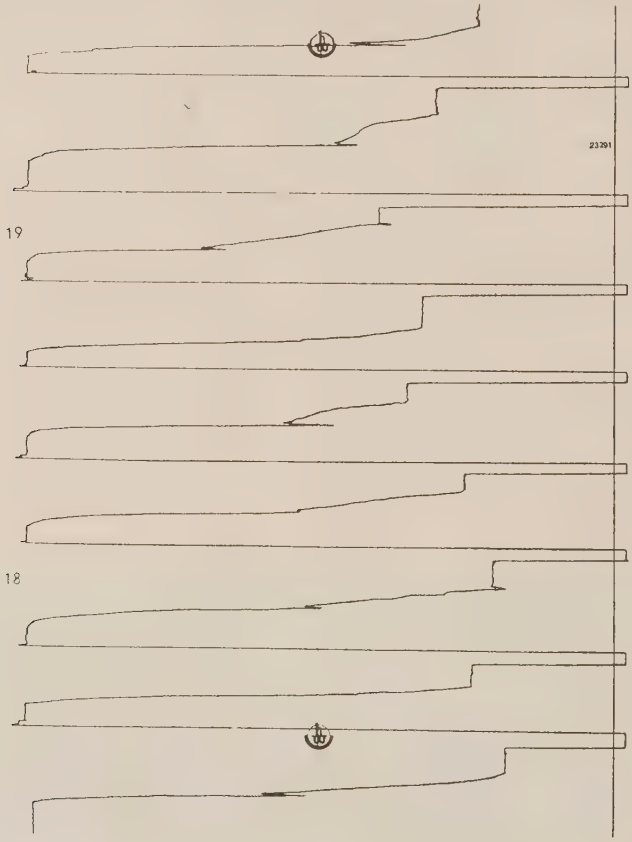


Abb. 3. Schreiber-Diagramm von 9 nacheinander ausgeführten Kohlenstoff-Mikrobestimmungen (Schreibzeit: 140 Minuten)

keit der Verbrennungsgase müssen die Absorptionsmittel sehr aktiv sein. Zur Entfernung der Halogene eignet sich auf 700° C erhitzte Silberwolle, Schwefel läßt sich mit Bleichromat binden und Stickoxyde werden bei Zimmertemperatur von konz. Schwefelsäure absorbiert. Die Anordnung der betreffenden Absorbentien ergibt sich aus Abb. 1.

Mit dieser Einrichtung zur Kohlenstoff-Mikrobestimmung, die durch Benzoesäureverbrennungen geeicht wurde, wurden verschiedene Testsubstanzen verbrannt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefaßt

und zeigen die Genauigkeit und den allgemeinen Anwendungsbereich dieser Schnellmethode.

Tabelle 3. Kohlenstoffbestimmungen verschiedener Testsubstanzen

Substanz		Einwaage mg	% C gefunden	Abweichung % abs.
Benzoesäure	C = 68,84%	5,489	68,73	— 0,11
		6,200	69,01	+ 0,17
		4,560	68,90	+ 0,06
		4,315	69,01	+ 0,17
		4,875	68,73	— 0,11
Bisphenol A	C = 78,92%	4,074	79,19	+ 0,27
		5,883	78,81	— 0,11
		4,353	78,99	+ 0,07
		4,721	79,15	+ 0,23
		4,092	78,76	— 0,16
Adipinsäure	C = 49,31%	9,097	49,44	+ 0,13
		8,740	49,37	+ 0,06
		7,361	49,51	+ 0,20
		8,837	49,57	+ 0,26
		9,116	49,43	+ 0,12
Acetanilid	C = 71,09%	6,271	71,20	+ 0,11
		5,894	71,09	± 0
		5,128	71,00	— 0,09
		4,608	71,31	+ 0,22
		5,326	71,25	+ 0,16
Azobenzol	C = 79,09%	4,329	79,09	± 0
		5,178	79,01	— 0,08
		4,949	79,19	+ 0,10
		4,800	79,37	+ 0,28
		5,325	79,06	— 0,03
Hydroxychinolin	C = 74,46%	5,632	74,22	— 0,26
		4,827	74,48	+ 0,02
		5,931	74,47	+ 0,01
		5,335	74,89	+ 0,43
		4,731	74,61	+ 0,15
Dinitrophenylhydrazin	C = 36,37%	7,360	36,25	— 0,12
		7,749	36,22	— 0,15
		9,631	36,46	+ 0,09
		7,322	36,02	— 0,35
		8,334	36,35	— 0,02
Sulfanilsäure	C = 41,61%	8,562	41,85	+ 0,24
		7,985	41,72	+ 0,11
		6,709	41,63	+ 0,02
		7,041	41,48	— 0,13
		7,394	41,86	+ 0,25

(Fortsetzung der Tabelle 3)

Substanz		Einwaage mg	% C gefunden	Abweichung % abs.
Chlorbenzoesäure	C = 53,69%	6,423	53,60	— 0,09
		6,000	53,62	— 0,07
		5,900	53,52	— 0,17
		9,116	53,55	— 0,14
		6,442	53,53	— 0,16

Zusammenfassung

Das von *Malissa* beschriebene Verfahren zur Schnellbestimmung kleiner Kohlenstoffmengen in organischen Substanzen durch Leitfähigkeitsmessung wurde zu einer im Industrielaboratorium brauchbaren Schnellmethode weiterentwickelt. Von normalen organischen Verbindungen aller Art lassen sich sehr einfach innerhalb von 10 bis 15 Minuten Kohlenstoff-Mikrobestimmungen durchführen, die hinsichtlich ihrer Genauigkeit den mit einer herkömmlichen Verbrennungstechnik erhaltenen Analysenwerten nicht nachstehen. Die Ausführung kann von kurz angelernten Hilfskräften ohne Schwierigkeit vorgenommen werden.

Summary

The procedure described by *Malissa* for the rapid determination of small amounts of carbon in organic substances by conductivity measurements was further developed into a rapid method suitable for use in industrial laboratories. Micro determinations of carbon can be accomplished very simply within 10 to 15 minutes in normal organic compounds of all kinds; the accuracy is as good as that obtained with an ordinary combustion method. The procedure can be conducted successfully with no difficulty by operators who have had but little training.

Résumé

La méthode de détermination rapide de petites quantités de carbone dans les substances organiques par la mesure de conductibilité décrite par *Malissa*, a été développée pour son emploi dans un laboratoire industriel. Pour des combinaisons organiques normales de tous types la micro-détermination du carbone est effectuée de façon très simple en un temps variant de 10 à 15 minutes et avec une précision qui ne le cède en rien à celle que l'on obtient avec les techniques de combustion. L'exécution du travail peut être confié sans aucune difficulté à des aides rapidement formés.

Literatur

[1] *W. Schöniger*, Mikrochim. Acta [Wien] **1959**, 670.

[2] *H. Malissa*, Mikrochim. Acta [Wien] **1957**, 553; **1959**, 127.

[3] *W. Schmidts* und *D. Baasch*, Forschungsber. Wirtschafts- und Verkehrsmin. Nordrhein-Westfalen Nr. 67. Opladen: Westdeutscher Verlag. 1954.

[4] *W. Koch* und *H. Malissa*, Arch. Eisenhüttenwes. **27**, 695 (1956).

Aus dem Institut für Pharmakognosie der Universität Graz

Zur kritischen Lösungstemperatur einiger Systeme mit zweibasischen organischen Säuren

Von

Franz Gölles

Mit 10 Abbildungen

(Eingegangen am 4. Februar 1960)

Fischer, *Auer* und *Pinter*[1] haben erfolgreich Oxalsäure mit Hilfe von prim. n-Butanol bestimmt. Hierdurch veranlaßt, habe ich einige zweibasische organische Säuren hinsichtlich ihres Mischungsverhaltens wie auch hinsichtlich ihrer praktischen Eignung zur quantitativen Mikroanalyse auf dem Kofler-Heiztisch nach *Fischer*[2] untersucht.

Als einfachste zweibasische organische Säure wurde die Oxalsäure und im Anschluß daran ihre Homologen Malon- und Bernsteinsäure untersucht. Als Testflüssigkeit (TFl) wurden prim. n-Butanol und sek. Butanol verwendet.

Im Zusammenhang mit den Untersuchungen nach der Methode der kritischen Mischungstemperatur (MTk), die von *Fischer* und seinen Mitarbeitern[2] gefunden und weiterentwickelt wurde, wurden auch die Mischungslückendiagramme der genannten drei Säuren in ihren wässerigen Lösungen mit den verwendeten TFl untersucht. Hierbei konnten recht bemerkenswerte Schlüsse auf die Verwendbarkeit des betreffenden Systems für die Mikro-MTk-Analyse gezogen werden.

Die Aufnahme der Mischungslückendiagramme erfolgte nach der Methode von *Schreinemakers*[3], *Timmermans*[4], *Alexeiew*[5] und *Rothmund*[6]. Diese Autoren haben eine große Anzahl ternärer Systeme hinsichtlich ihres Mischungsverhaltens nach der üblichen Makromethode untersucht. Sie haben auch schon vorgeschlagen, die Lösungseigenschaften dieser Systeme zur quantitativen Analyse zu verwenden. Eine eingehende Behandlung dieses Themas findet sich bei *Wulff*[7].

I. Die Mikrobestimmung der Oxalsäure, Malonsäure und Bernsteinsäure

Die Kapillarmethode von *Fischer*, über deren Arbeitsweise schon wiederholt berichtet wurde[2], erwies sich im Falle der drei untersuchten Säuren als geeignet für die quantitative Bestimmung.

In der Tabelle 1 werden die gefundenen kritischen Mischungstemperaturen der untersuchten Systeme in Abhängigkeit von der Konzentration dargestellt. Als Testflüssigkeit wurden prim. n-Butanol und sek. Butanol verwendet.

Die Ergebnisse finden sich in der Abb. 1, in der unter *A* die Mikroeichkurve mit prim. n-Butanol, unter *B* die Mikroeichkurve mit sek. Butanol und unter *B'* die Mikroeichkurve der unteren Werte mit sek. Butanol als TFl eingezeichnet sind.

Tabelle 1

MTk-Werte der untersuchten wässerigen Säurelösungen in Abhängigkeit von der Konzentration. Testflüssigkeit A prim. n-Butanol, B sek. Butanol. In der Temperaturspalte unter B ist links die obere, rechts die untere kritische Mischungstemperatur eingetragen

A. prim. n-Butanol

MTk gegen Wasser 128,0°

Nr.	Oxalsäure			Malonsäure			Bernsteinsäure		
	Gew.-%	Mol-%	MTk	Gew.-%	Mol-%	MTk	Gew.-%	Mol-%	MTk
1	5,0	1,04	121,5	1,71	0,3	123,5	2,0	0,33	123,5
2	6,92	1,46	119,0	3,38	0,6	119,5	2,5	0,39	122,5
3	10,00	2,16	115,5	6,39	1,17	113,0	3,0	0,47	121,5
4	15,00	3,24	108,5	8,25	1,63	108,5	4,0	0,62	120,0
5				10,45	1,98	104,5	5,0	0,75	118,5
6				18,25	3,72	87,5	6,2	0,98	115,5

B. sek. Butanol

MTk gegen Wasser 114,5°

1	2,7	0,55	108,5;	—	1,71	0,3	106,5;	—	2,0	0,33	108,0;	0,0
2	3,8	0,78	106,0;	7,5	3,38	0,6	100,0;	22,5	2,5	0,39	106,5;	2,5
3	6,92	1,46	96,0;	23,0	6,39	1,17	85,0;	36,5	3,0	0,47	104,0;	5,0
4	8,36	1,80	89,0;	34,0	8,25	1,63	75,0;	45,5	4,0	0,62	99,5;	11,5
5									5,0	0,78	94,5;	19,0
6									6,2	0,98	88,0;	27,5

Die Werte der Eichkurve des prim. n-Butanols mit Oxalsäure sind der Arbeit von *Fischer*, *Pinter* und *Auer*[1] entnommen und hier nochmals im Zusammenhang mit den übrigen Werten wiedergegeben.

Da die Malonsäure zum Unterschied von ihren Homologen Oxal- und Bernsteinsäure ungleich besser in Wasser löslich ist, ist der Bereich der Bestimmung sowohl mit prim. n-Butanol als auch mit sek. Butanol viel weiter gezogen. Für praktische mikroanalytische Zwecke dürfte

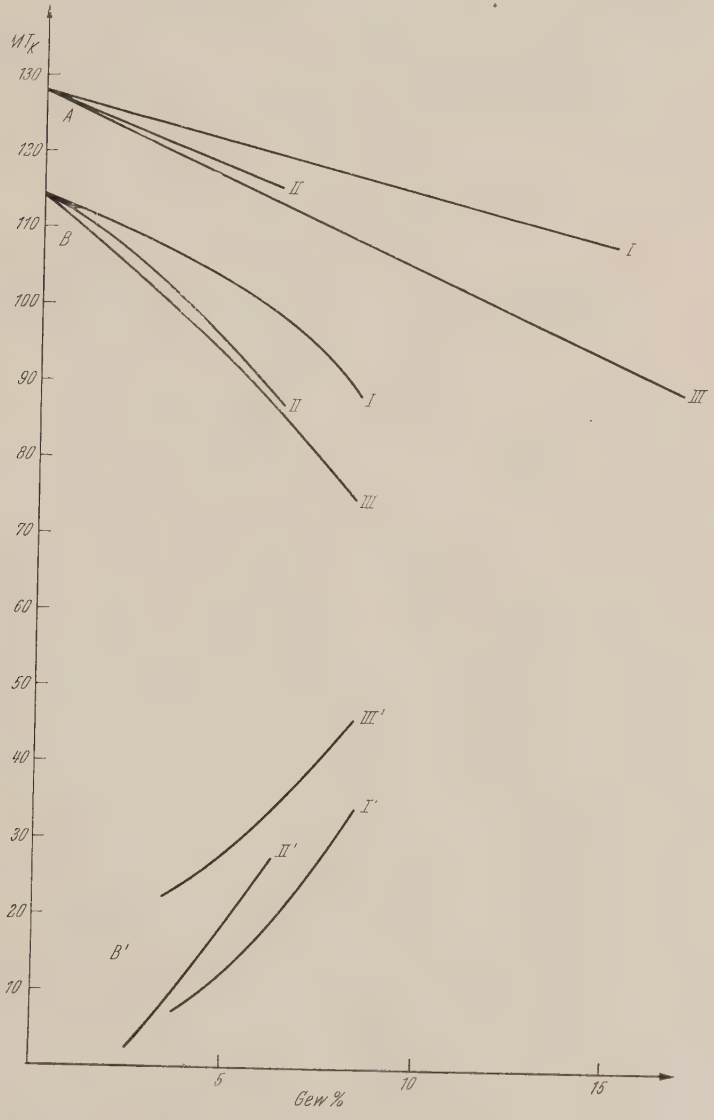


Abb. 1. Mikroeichkurven

A Testsubstanz prim. n-Butanol, *B* sek. Butanol. *I* Oxalsäure, *II* Bernsteinsäure, *III* Malonsäure. *I'*, *II'*, *III'* MTk-Werte der geschlossenen Mischungslückenkurven des sek. Butanols im Minimum. Abszisse: Gew.-% der untersuchten Säuren

ein Bereich bis ungefähr 20 Gew.-% wohl ausreichend sein, weshalb höhere Prozentgehalte nicht untersucht wurden.

Mit sek. Butanol wurden die untersuchten drei Säuren ebenfalls getestet und hierbei eine wesentlich höhere Empfindlichkeit festgestellt. Der Bereich der Bestimmung ist hier jedoch enger gezogen, da infolge der Eigenschaft des sek. Butanols, geschlossene Mischungslückenkurven zu bilden, bei bestimmten Prozentsätzen bereits völlige Mischbarkeit eintritt. Dementsprechend wird neben der oberen MTk auch eine untere MTk (zweite Temperaturangabe in der Tabelle beim sek. Butanol) beobachtet.

Die durchschnittlichen Empfindlichkeiten betragen:

A. beim prim. n-Butanol

Oxalsäure	1° = 0,75%,	1% = 1,3°
Malonsäure	1° = 0,45%,	1% = 2,2°
Bernsteinsäure	1° = 0,48%,	1% = 2,1°

B. beim sek. Butanol (obere Mischungslückenwerte)

Oxalsäure	1° = 0,39%,	1% = 3,25°
Malonsäure	1° = 0,21%,	1% = 4,80°
Bernsteinsäure	1° = 0,23%,	1% = 4,30°

Die mit *I'*, *II'*, *III'* bezeichneten Kurven stellen die untere MTk dar und wurden mit einem Kühltisch aufgenommen. Sie haben für die Analyse keine praktische Bedeutung, geben jedoch die Verhältnisse wieder, die bei der Verwendung sek. Butanols als TFl bestehen und zeigen klar, daß der Wert des Maximums des Mischungslückendiagramms und der seines Minimums stets auf ein und derselben Abszisse liegen. Dies gilt auch für die mikroanalytisch auf dem Kofler-Heiztisch bzw. auf dem Kühltisch gemessenen Werte. Über die Abweichungen der mikroanalytisch gefundenen Werte von den Maximis bzw. Minimis der Mischungslückendiagramme wird weiter unten berichtet werden.

II. Die Mischungslückendiagramme der untersuchten Systeme

Die Aufnahme dieser Diagramme erfolgte, um zu untersuchen, ob sich Abweichungen zwischen den bei mikroanalytischen Verfahren gefundenen Eichkurvenwerten und den Maximis bzw. Minimis der Mischungslückendiagramme ergeben.

Liegt ein binäres System vor, so läßt sich für dieses immer eine Mischungslückenkurve aufstellen. Bringt man verschiedene Volumina der beiden nicht mischbaren Flüssigkeiten zusammen und erhitzt, wenn nötig, im zugeschmolzenen Gefäß, so wird das Gemisch bei Erreichen der kritischen Mischungstemperatur homogen. Diese Temperaturpunkte, miteinander verbunden, ergeben die Löslichkeitskurve. Diese hat immer

ein Maximum bzw. Minimum. Systeme, wie Wasser –Nikotin, Wasser—β-Picolin usw., zeigen außerdem die Eigenschaft, geschlossene Mischungslückenkurven zu bilden.

Beim System Wasser—sek. Butanol sind bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes der Lösung die Komponenten nur partiell mischbar. Sobald aber die geringsten Spuren von Verunreinigungen im sek. Butanol auftreten, schließt sich, wie schon von *Dolgolenko*[8] festgestellt, die Mischungslückenkurve des Systems auch unten. Das gleiche gilt natürlich, wenn im Wasser in geringer Menge andere Stoffe gelöst sind. So kommen die geschlossenen Mischungslücken kurven zustande, die sich mit sek. Butanol aufstellen lassen.

Hier sei darauf verwiesen, daß mit der Kapillarmethode von *Fischer* bei binären Systemen stets das Maximum des Mischungslückendiagramms (im folgenden kurz „Makrokurve" genannt) erhalten wird. Solche Systeme sind für Reinheitsprüfungen und zur Charakterisierung von Substanzen gut brauchbar[2].

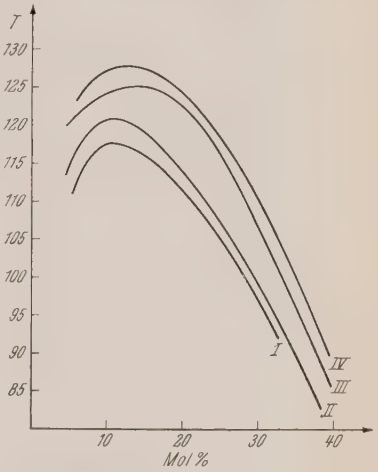


Abb. 2. Mischungslücke. Oxalsäure—prim. n-Butanol
I 8,36 Gew.-%, *III* 3,8 Gew.-%, *II* 5,0 Gew.-%, *IV* 2,97 Gew.-% Oxalsäure

Nicht jedes ternäre System ist auch schon für eine quantitative Bestimmung nach der Mikromethode brauchbar. Eine Reihe von Umständen schränken die Brauchbarkeit weitgehend ein. Hierüber haben *Fischer* und Mitarbeiter wiederholt berichtet[2]. Hier sei nur auf die Erscheinung der „Volumabhängigkeit" und auch darauf verwiesen, daß die kritische Temperatur des Lösungsmittelsystems zu hoch liegt und Zersetzung eines Bestandteils eintritt. Ferner kann es vorkommen, daß steigender Zusatz des zu untersuchenden („zu testenden") Stoffes entweder keine oder eine zu geringe Änderung der MTk bewirkt. Dies gilt z. B. für die Lösung von Menthol in Äthanol[9].

Pinter[1] hat in seiner eingangs erwähnten Dissertation das System wässerige Oxalsäure –prim. n-Butanol nach der Kapillarmethode untersucht. Die von mir aufgenommene Makrokurve (Abb. 2) zeigt einen regelmäßigen Verlauf. Der linke Kurvenast fällt steiler ab als der rechte. Die Gewichtsangaben sind in Mol-% prim. n-Butanol gemacht, doch ist in den Tabellen auch das Volumverhältnis der beiden flüssigen Phasen in Vol.-% Butanol ausgedrückt.

Tabelle 2

Mischungslückendiagramm des Systems wässerige Oxalsäure—prim. n-Butanol. Es bedeuten: Vol.-% Butanol die auf die gesamte Flüssigkeitsmenge bezogene Butanolmenge. Mol-% den Butanolgehalt an Molen Butanol, bezogen auf 100 Mol Wasser + Oxalsäure + Butanol. T die im Makroversuch ermittelte Mischungstemperatur. MTk′ die Temperatur, die bei der nachfolgenden Mikrountersuchung des Gemisches erhalten wurde. Hierbei wurde die Oberschicht des bei Zimmertemperatur wieder in zwei Phasen zerfallenen, also gegenseitig ausgetauschten Gemisches gegen die Unterschicht getestet

Nr.	Vol.-% Butanol	Mol-% Butanol	T (C °)	MTk′
	I. 8,36 Gew.-% = 1,8 Mol-% Oxalsäure			
1	12,5	2,9	102,0	Nr. 1 bis 8
2	25,0	6,55	111,0	konstant 132°
3	37,5	11,3	**118,0** (Max.)	MTk (Mikro)
4	50,0	16,5	106,5	117,5°
5	60,0	24,0	100,5	
6	65,0	28,3	92,5	
7	70,0	33,0	76,0	
8	75,0	38,7		
	II. 5,0 Gew.-% = 1,04 Mol-% Oxalsäure			
1	20,0	4,9	114,0	Nr. 1 bis 6
2	25,0	7,0	118,5	konstant 130°
3	37,5	11,0	**121,0** (Max.)	MTk (Mikro)
4	50,0	17,1	117,0	121,5°
5	62,5	25,4	107,0	
6	75,0	38,0	83,0	
	III. 3,8 Gew.-% = 0,78 Mol-% Oxalsäure			
1	20,0	4,8	120,0	Nr. 1 bis 8
2	25,0	6,2	122,0	konstant 126°
3	37,5	10,8	124,5	MTk (Mikro)
4	50,0	16,8	**125,0** (Max.)	123,0°
5	60,0	22,8	119,0	
6	65,0	27,6	111,5	
7	70,0	32,0	102,0	
8	75,0	39,4	86,0	
	IV. 2,87 Gew.-% = 0,6 Mol-% Oxalsäure			
1	25,0	6,26	123,5	Nr. 1 bis 8
2	35,0	9,5	127,0	konstant 130°
3	45,0	13,6	**128,0** (Max.)	MTk (Mikro)
4	50,0	16,7	126,5	124,2°
5	60,0	22,8	121,0	
6	65,0	28,0	114,0	
7	70,0	33,2	104,0	
8	75,0	39,0	91,0	

Bei der Kurve *II* (5 gew.-%ige Oxalsäure) wurden außerdem nach dem Makroversuch die Eprouvetten geöffnet und in der unteren wässerigen Schicht, deren ursprünglicher Gehalt an Oxalsäure bekannt war, der verbliebene Anteil an Oxalsäure titrimetrisch bestimmt. Hierauf wird weiter unten bei Besprechung der Verteilungsversuche näher eingegangen werden.

Bei Betrachtung der Kurve *IV* in Abb. 2 fällt auf, daß diese praktisch identisch ist mit der Kurve, die man aus reinem Wasser und prim. n-Butanol erhält. Diese Kurve wurde von verschiedenen Autoren eingehend untersucht, die über ihr Maximum voneinander abweichende Angaben machen[10]. Der von *Fischer*[1] und Mitarbeitern gefundene Mikrowert, der unzähligemal immer zu 128° gefunden wurde, scheint jedenfalls plausibler zu sein als die bis jetzt bekannten Maximalwerte der verschiedenen Makrokurven.

Das von mir erstmals aufgestellte Mischungslückendiagramm einer 2,87 gew.-%igen Oxalsäure mit prim. n-Butanol ist hinsichtlich des Maximums identisch mit den Mischungslückenkurven des binären Systems Wasser—prim. n-Butanol. Als Erklärungsmöglichkeit bietet sich, daß bei dem genannten Prozentsatz die sonst zu beobachtende Depression der MTk bei Zusatz einer Substanz zur wässerigen Phase durch den Übergang der Substanz nach den Verteilungsgesetzen in das Butanol aufgehoben wird.

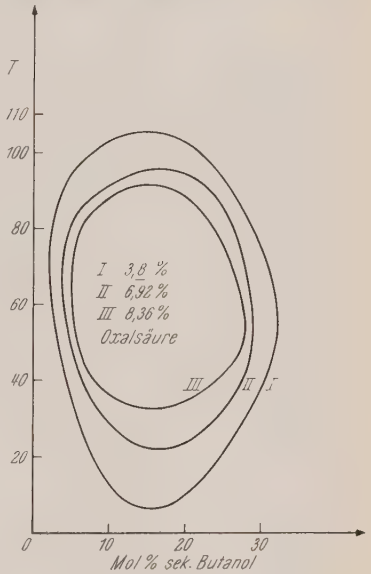


Abb. 3. Geschlossene Mischungslücke Wasser—Oxalsäure—sek. Butanol

Die Werte der letzten Spalte der Tabelle 3 zeigen eine auffallende Konstanz. Dies weist darauf hin, daß sich bei den Kapillarversuchen ein bestimmtes Gleichgewicht einzustellen pflegt, das immer vorhanden ist, sofern nur das betrachtete System „reproduzierbare" MTk-Werte liefert. Es wurde, wie später näher ausgeführt, versucht, die Maxima der Mischungslückenkurven, sowie die Temperaturwerte, die sich beim kritischen Mischungspunkt volumgleicher Lösungen (50 : 50) einstellten, als Funktion der Konzentration der verwendeten Lösung aufzutragen. In der Tabelle 5 sind diese Werte einander gegenübergestellt und in Abb. 8 und 9 graphisch dargestellt. Die Mischungslückenkurve des von *Fischer*, *Pinter* und *Auer*[1] untersuchten Systems Oxalsäure—sek. Butanol ist zu Vergleichszwecken dem System prim. n-Butanol—Oxalsäure in Abb. 3 beigegeben.

Es ergibt sich, daß beim sek. Butanol bei geringer Oxalsäurekonzentration die Mikrowerte um 0,5° höher liegen als die Maxima der Mischungslückenkurven, mit denen die 50 : 50-Werte identisch sind. Nur im System prim. n-Butanol—Oxalsäure wichen die volumgleichen 50 : 50-Werte von den Maximalwerten der Mischungslückenkurven ab, sonst herrscht Übereinstimmung. Dies kann ein Hinweis auf die Tatsache sein, daß sich Oxalsäure als erstes Glied einer homologen Reihe auch in thermodynamischer Hinsicht etwas anders verhält als die übrigen Glieder der Reihe.

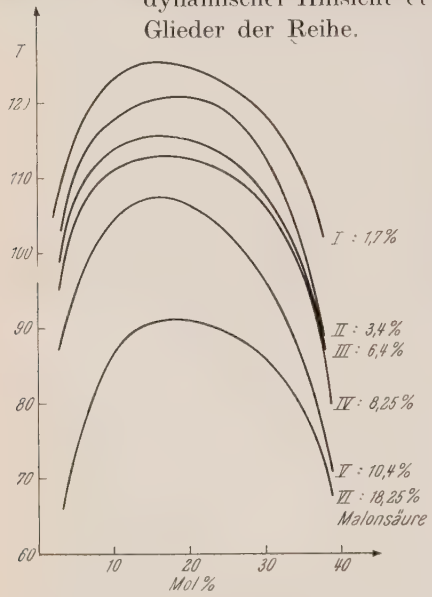


Abb. 4. Mischungslücke Malonsäure—prim. n-Butanol

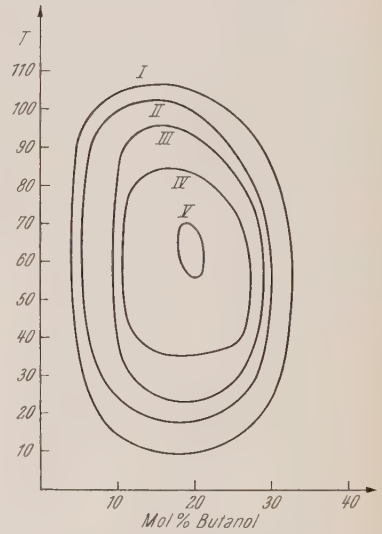


Abb. 5. Mischungslücke Malonsäure—sek. Butanol
I 1,7 Gew.-%, *II* 3,4 Gew.-%, *III* 6,4 Gew.-%, *IV* 8,25 Gew.-%, *V* 10,45 Gew.-%

Ebenso zeigte sich bei der Malonsäure und bei der Bernsteinsäure die kleine Abweichung nach oben, wie sie auch beim System Wasser—Perchlorsäure—sek. Butanol beobachtet werden konnte. Beim prim. Butanol hingegen, das merklich weniger empfindlich ist als das sek., verläuft die Kurve der Maxima des Mischungslückendiagramms in Wellenform, geneigt gegen die Abszisse, ebenso die 50 : 50-Werte. Sie zeigen also keinen linearen Zusammenhang. Aus der Abb. 8 kann entnommen werden, daß die Mikroeichkurve jedem makroskopischen Untersuchungsverfahren, wie es z. B. bei der Bestimmung des sogenannten „Anilinpunktes" angewendet wird, eindeutig überlegen ist. Hierzu kommt noch die Schnelligkeit und Bequemlichkeit der Methode, die sich im Wegfall jeder Wägung auswirkt.

Die Systeme wässerige Malonsäure—prim. n-Butanol und wässerige Malonsäure—sek. Butanol wurden von mir erstmalig nach dem Mikroverfahren untersucht und auch die Mischungslückenkurven aufgenommen.

Im Gegensatz zur Oxalsäure nimmt bei der Malonsäure die Abweichung zwischen den Maximis der Mischungslückenkurve und den Temperaturwerten der in Mikro gemessenen MTk eher zu. Dies kann freilich nicht als quantitativ erfaßbar angesehen werden, läßt jedoch in qualitativer Hinsicht Schlüsse auf den Zusammenhang mit der Löslichkeit der betreffenden Säure in den beiden anderen Stoffen zu.

Während beim sek. Butanol die geschlossenen Kurven bis zu einem Gehalt von 8,25 Gew.-% Malonsäure gut darstellbar sind und noch eine Variation des Volumverhältnisses erlauben, ist die geschlossene Mischungslückenkurve, die bei der Untersuchung der Malonsäure (10,4 Gew.-%) erhalten wird, schon ziemlich schmal. Eine weitere Erhöhung der Malonsäurekonzentration ergäbe keine getrennten Phasen mehr, die Lösung wäre dann homogen. Daher ist Malonsäure mit sek. Butanol nur bis zu einem Gehalt von etwa 8 Gew.-% in wässeriger Lösung nach *Fischer* bestimmbar. Die beiden Mischungslückendiagramme finden sich in Abb. 4 und 5.

Vergleicht man in diesen Abbildungen die Zwischenräume der einzelnen Mischungslückenkurven, so fällt beim prim. n-Butanol sofort auf, daß die Mischungslückenkurven im allgemeinen etwas flachere Maxima aufweisen als die des sek. Butanols. Ferner sind die Zwischenräume zwischen den einzelnen Maximis speziell beim sek. Butanol nicht proportional der Konzentrationsänderung.

Tabelle 3

Mischungslückendiagramme der Systeme wässerige Malonsäure und a) prim. n-Butanol und b) sek. Butanol. Bezeichnungen wie in Tabelle 2

Nr.	prim. n-Butanol			sek. Butanol			
	Vol.-%	Mol-%	T (C °)	Vol.-%	Mol-%	obere T (C °)	untere T (C °)
	I. 1,7 Gew.-% = 0,3 Mol-% Malonsäure						
1	12,5	2,0	105,0	25,0	6,1	98,0	27,0
2	25,0	6,1	117,5	37,5	10,8	104,5	12,0
3	37,5	10,8	123,0	50,0	16,7	Max.: **106,0**	**10,0** Min.
4	50,0	16,7	Max.: **125,0**	62,5	25,3	97,5	14,0
5	62,5	25,3	122,5	70,0	32,2	72,0	38,0
6	75,0	37,6	102,5				
	II. 3,4 Gew.-% = 0,6 Mol-% Malonsäure						
1	12,5	3,0	103,0	25,0	6,3	90,0	38,0
2	25,0	6,3	113,0	37,5	10,85	100,0	21,5
3	37,5	10,85	118,5	50,0	16,8	Max.: **102,0**	**18,0** Min.
4	50,0	16,8	Max.: **120,5**	62,5	25,2	88,0	21,5
5	62,5	25,2	118,5	70,0	28,9	74,0	39,0
6	75,0	37,8	89,0				

(Fortsetzung der Tabelle 3)

Nr.	prim. n-Butanol			sek. Butanol				
	Vol.-%	Mol-%	T (C °)	Vol.-%	Mol-%	obere T (C °)	untere T (C °)	
			III. 6,4 Gew.-% = 1,17 Mol-% Malonsäure					
1	12,5	3,1	98,5	35,0	10,1	85,0	34,0	
2	25,0	6,5	110,0	37,5	11,0	91,0	31,5	
3	37,5	11,0	114,0	50,0	17,2	Max.: **96,0**	**22,0**	Min.
4	50,0	17,2	Max.: **115,0**	62,5	25,8	80,0	30,0	
5	62,5	25,8	112,0	65,0	27,9	73,5	39,5	
6	75,0	38,4	87,5					
			IV. 8,25 Gew.-% = 1,63 Mol-% Malonsäure					
1	12,5	3,3	95,0	37,5	11,3	77,0	42,0	
2	25,0	6,6	107,0	50,0	17,4	Max.: **84,0**	**35,0**	Min.
3	37,5	11,3	111,5	62,5	26,2	71,0	39,5	
4	50,0	17,4	Max.: **113,0**					
5	62,5	26,2	110,0					
6	75,0	38,8	80,0					
			V. 10,4 Gew.-% = 1,98 Mol-% Malonsäure					
1	12,5	3,5	88,0	45,0	14,4	homogen		
2	25,0	6,8	99,0	50,0	18,35	70,0	57,5	
3	37,5	11,4	104,5	55,0	20,8	66,0	55,0	
4	50,0	18,35	Max.: **107,0**					
5	62,5	26,4	101,0					
6	75,0	38,3	71,0					
			VI. 18,25 Gew.-% = 3,72 Mol-% Malonsäure					
1	12,5	3,45	66,0	keine Mischungslücke mehr, da bereits homogen				
2	25,0	7,2	80,0					
3	37,5	12,0	89,0					
4	50,0	18,6	Max.: **91,0**					
5	62,5	27,6	88,0					
6	75,0	38,5	68,0					

Trägt man die Temperaturwerte der oberen und unteren Mikroeichkurve aus Tabelle 1 in das Mischungslückendiagramm ein, so ergibt sich, daß der obere und untere Mikrowert stets auf ein und derselben Abszisse liegen, jedoch vom Maximum der Mischungslückenkurve wieder, wie zu erwarten, mehr oder weniger abweichen.

Die auf dem Kühltische erhaltenen Werte der unteren Mikroeichkurve (Abb. 1) stimmen ebenfalls mit den Minimis der Mischungslückenkurve nicht überein.

In sehr vielen Fällen sind die im Mikroverfahren erhaltenen Temperaturwerte — von *Fischer* und Mitarbeitern bisher immer als die „MTk" bezeichnet — Funktionen der Konzentration der gelösten Stoffe. Ist dies der Fall, so ist das System für eine Mikrountersuchung brauchbar.

Grundsätzlich sind ja auch die Mischungslückendiagramme bzw. die Makromethode mit dem Volumverhältnis 50 : 50 für quantitative Untersuchungen zu verwenden, doch stehen dem in der Praxis zu große experimentelle Schwierigkeiten entgegen. In den Abb. 8 und 9 sind die nach der Mikromethode mit beiden Butanolen aufgenommenen Eichkurven und im selben Bild die Werte der Maxima der Mischungslückenkurven eingetragen. Aus zeichnerischen Gründen wurden die Kurven für die Bernsteinsäure auf einem eigenen Bild wiedergegeben, da die Bernsteinsäurekurve zu nahe der Malonsäurekurve verläuft.

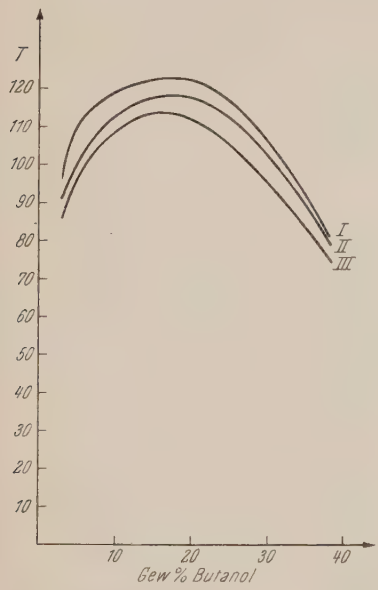


Abb. 6. Mischungslückenkurve Bernsteinsäure—prim. n-Butanol
I 2,0 Gew.-% Bernsteinsäure
II 4,19 Gew.-% Bernsteinsäure
III 6,04 Gew.-% Bernsteinsäure

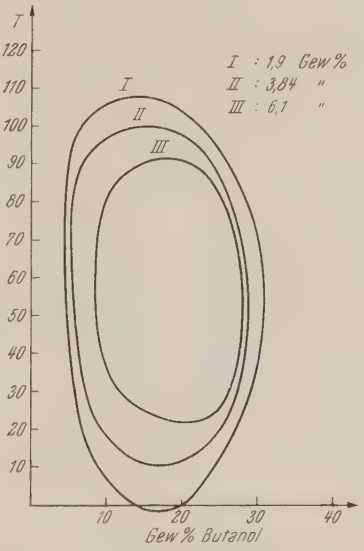


Abb. 7. Mischungslückenkurven Bernsteinsäure—sek. Butanol

Die Mischungslückenkurven der Systeme wässerige Bernsteinsäure—Butanole wurden aufgenommen und sind aus nachfolgender Tabelle ersichtlich. Die Abb. 6 und 7 bringen die Ergebnisse.

Beim prim. n-Butanol wurden wieder, wie bei der Oxalsäure, die getrennten flüssigen Schichten *nach* dem Makroversuch in gegenseitig ausgetauschtem Zustand getestet.

Die Konstanz der unter a) beim prim. n-Butanol eingetragenen Werte sowie deren Übereinstimmung mit den Werten der Mikroeichkurve ist bemerkenswert. Bei der Oxalsäure stimmen diese Werte jedoch *nicht* mit den Werten der Mikroeichkurve überein.

Tabelle 4

Mischungslückenkurven der Systeme wässerige Bernsteinsäure und a) prim. n-Butanol, b) sek. Butanol. Spalte MTk′ beim prim. n-Butanol gibt die Werte der Testung der flüssigen Schichten nach dem Mischungsversuch, also in gegenseitig ausgetauschtem Zustand wieder

a) prim. n-Butanol

Nr.	Vol.-%	Mol-%	T (C°)	MTk′
	I. 2,0 gew.-%ige = 0,33 mol-%ige Bernsteinsäure			
1	12,5	2,78	96,0	Konstant 124°
2	25,0	6,12	115,0	Versuch 1 bis 6
3	37,5	10,7	120,0	MTk (Eichkurve)
4	50,0	16,85	Max.: **123,0**	124°
5	62,5	25,4	116,0	
6	75,0	37,8	80,0	
	II. 4,19 gew.-%ige = 0,66 mol-%ige Bernsteinsäure			
1	12,5	2,88	91,0	Konstant 120°
2	25,0	6,4	106,5	Versuch 1 bis 8
3	37,5	10,9	114,5	MTk (Eichkurve)
4	42,5	13,5	117,0	120°
5	50,0	16,9	Max.: **119,0**	
6	57,5	21,7	118,0	
7	62,5	25,4	107,5	
8	75,0	38,0	80,5	
	III. 6,04 gew.-%ige = 0,97 mol-%ige Bernsteinsäure			
1	12,5	2,9	86,0	Konstant 116°
2	25,0	6,45	100,5	Versuch 1 bis 8
3	37,5	11,1	109,0	MTk (Eichkurve)
4	42,5	13,3	111,0	116°
5	50,0	17,1	Max.: **115,0**	
6	57,5	21,8	110,0	
7	62,5	25,5	104,0	
8	75,0	38,2	78,0	

b) sek. Butanol

Nr.	Vol.-%	Mol-%	kritische Mischungstemperatur	
			obere T (C°)	untere T (C°)
	I. 1,91 gew.-%ige = 0,3 mol-%ige Bernsteinsäure			
1	67,5	28,7	79,0	26,0
2	62,5	22,6	98,5	8,0
3	50,0	16,8	Max.: **109,0**	**—1,0** Min.
4	40,0	11,5	107,5	4,0
5	35,0	9,5	106,0	8,0
6	30,0	7,9	104,0	12,0
7	25,0	6,3	98,0	28,0

(Fortsetzung der Tabelle 4)

Nr.	Vol.-%	Mol-%	kritische Mischungstemperatur	
			obere T (C°)	untere T (C°)
	II. 3,84 gew.-%ige = 0,6 mol-%ige Bernsteinsäure			
1	62,5	25,2	83,5	21,5
2	50,0	16,1	Max.: **101,0**	**10,0** Min.
3	40,0	11,85	99,5	16,0
4	35,0	9,8	97,5	20,0
5	30,0	7,9	95,0	24,5
6	25,0	6,3	89,0	38,0
	III. 6,1 gew.-%ige = 0,97 mol-%ige Bernsteinsäure			
1	62,5	25,8	80,5	29,0
2	50,0	17,1	Max.: **92,0**	**24,0** Min.
3	40,0	12,9	88,0	28,0
4	35,0	10,0	84,0	35,5
5	30,0	9,6	79,0	40,0

Tabelle 5

Gegenüberstellung der Maximalwerte der Mischungslückendiagramme sowie der volumgleichen Temperaturwerte (nur bei der Oxalsäure) für die untersuchten Systeme. Unter „Abweichung" ist die Differenz der Werte der Mikroeichkurve gegenüber den Maximalwerten angegeben

Systeme mit prim. n-Butanol

1. Oxalsäure

Gew.-% der Lsg.	Mol-% der Lsg.	Maximalwerte = Vol.-Verh. 50:50		MTk	Abw.
2,87	0,6	128,0	126,5	124,0	— 4,0
3,8	0,78	125,0	125,0	123,0	— 2,0
5,0	1,04	121,0	117,0	121,5	+ 0,5
8,36	1,8	118,0	115,0	116,5	— 1,5
		2. Malonsäure			
1,7	0,3	125,0		123,5	— 1,5
3,4	0,6	120,5		119,5	— 0,5
6,4	1,17	115,0		113,0	— 2,0
8,25	1,63	113,0		108,5	— 4,5
10,4	1,98	107,0		104,0	— 3,0
18,25	3,72	91,0		87,5	— 3,5
		3. Bernsteinsäure			
2,0	0,33	123,0		123,5	+ 0,5
4,19	0,66	119,0		120,0	+ 1,0
6,04	0,97	115,0		115,0	0,0

(Fortsetzung der Tabelle 5)

Gew.-% der Lsg.	Mol-% der Lsg.	Maximalwerte = Vol.-Verh. 50 : 50	MTk	Abw.
		Systeme mit sek. Butanol (Maxima)		
		1. Oxalsäure		
3,8	0,78	105,5	106,0	+ 0,5
6,92	1,46	96,0	96,0	0,0
8,36	1,8	91,5	89,0	— 2,5
		2. Malonsäure		
1,7	0,3	106,0	107,0	+ 1,0
3,4	0,6	102,0	100,0	— 2,0
6,4	1,17	96,0	85,0	— 10,5
8,25	1,63	84,0	74,5	— 9,5
10,4	1,98	70,0	—	
18,25	3,72	—	—	
		3. Bernsteinsäure		
1,9	0,31	109,0	108,5	— 0,5
3,84	0,6	101,0	100,5	— 0,5
6,1	0,97	92,0	88,5	— 3,5

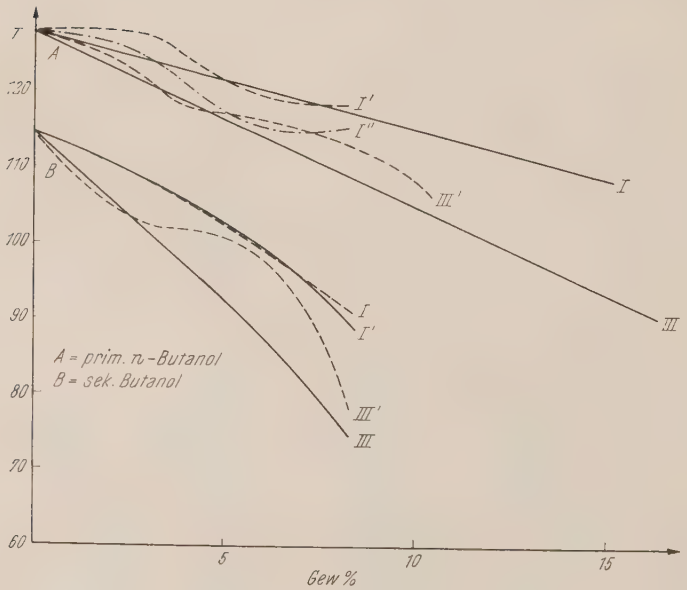


Abb. 8. Vergleich der Mikroeichkurve ———, Maximalwerte – – – –, 50 : 50-Werte ·····
I Oxalsäure, *III* Malonsäure. *I'*, *III'* Maximalwerte. *I''* 50 : 50-Werte (nur bei Oxalsäure)

Beim sek. Butanol verläuft die Kurve der Maximalwerte besonders extrem oberhalb und unterhalb der Mikroeichkurve, die Werte der 50 : 50-Kurve decken sich hier mit den Maximalwerten.

Die Ergebnisse finden sich in den Abb. 8 und 9. Bei geringen Säurekonzentrationen findet sich eine positive Abweichung vor allem mit sek. Butanol bei der Oxalsäure und Malonsäure. Ebenso wie bei der Perchlorsäure[11] ist hier die MTk höher als das Maximum der kritischen Mischungstemperatur, sonst negativ. Beim prim. n-Butanol zeigt lediglich die Bernsteinsäure eine positive Abweichung.

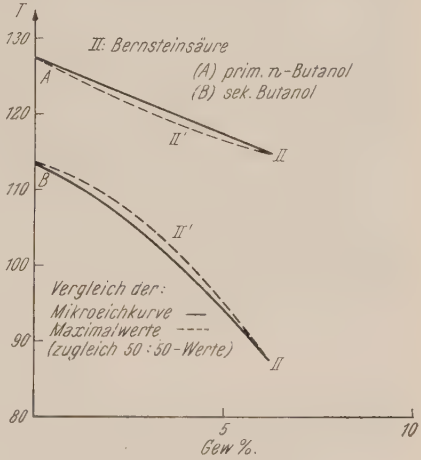


Abb. 9. Bernsteinsäure
II prim. n-Butanol (*A*), sek. Butanol (*B*)

III. Die Verteilung der untersuchten Säuren zwischen Wasser und der Testsubstanz

Als Beispiel für die Verwendbarkeit der Mikro-MTk-Methode zur schnellen Gehaltsbestimmung von Lösungen seien hier die Versuche wiedergegeben, die mit der 5%igen Oxalsäure aus Tabelle 2 angestellt wurden. Nach dem Makroversuch wurden die Eprouvetten geöffnet und in der unteren wässerigen Schicht der verbliebene Anteil Oxalsäure einerseits titrimetrisch, anderseits durch Testung gegen reines n-Butanol als TFl bestimmt.

Tabelle 6. Versuch mit 5 gew.-%iger Oxalsäure

Nr.	Vol.-% Butanol	% Oxalsäure in der wässerigen Schicht		% Oxalsäure im Butanol	P α
		titrimetrisch	MTk		
1	20,0	3,58	3,6	1,42	20,84
2	25,0	2,95	3,0	2,10	41,25
3	37,5	2,37	2,5	2,63	52,60
4	50,0	2,01	2,0	2,99	59,90
5	62,5	1,55	1,52	3,55	69,80

Die in der obigen Tabelle angeführten Werte der prozentuellen Verteilung können nicht mit den Werten in Beziehung gebracht werden, die bei Verteilungsversuchen mit wassergesättigtem Butanol und stets bei Volumgleichheit durchgeführt wurden. Bei obigen Versuchen steigt

die prozentuelle Verteilung mit wachsenden Vol.-% Butanol an und wird außerdem durch den Umstand beeinflußt, daß reines Butanol zum Versuch verwendet wurde.

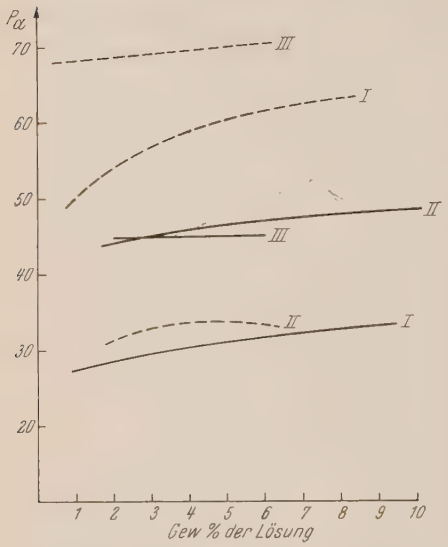


Abb. 10. Verteilungsisothermen (Zimmertemp.) *I* Oxalsäure, *II* Malonsäure, *III* Bernsteinsäure prim. n-Butanol ———, sek. Butanol - - - - - -

Um aber die Verteilungskoeffizienten der untersuchten Säuren zu finden und ihre Abhängigkeit von der Konzentration festzustellen, wurden Verteilungsversuche in üblicher Weise mit wassergesättigten Testflüssigkeiten unternommen. Die Methodik dieser Versuche findet sich insbesondere bei *Hecker*[12], sie braucht hier nicht näher erörtert zu werden.

In der nachfolgenden Tabelle sind die gefundenen Verteilungskoeffizienten und die prozentuellen Verteilungen der drei untersuchten Säuren in den Systemen mit prim. n-Butanol und mit sek. Butanol in Abhängigkeit von der Konzentration angegeben. Die zeichnerische Darstellung findet sich in Abb. 10.

Tabelle 7. Verteilungskoeffizienten und prozentuelle Verteilung der untersuchten drei Säuren in ihren Systemen mit den verwendeten TFl

A. prim. n-Butanol

Oxalsäure				Malonsäure				Bernsteinsäure			
Gew.-%	Mol-%	α	Pα	Gew.-%	Mol-%	α	Pα	Gew.-%	Mol-%	α	Pα
0,8	0,16	0,59	37,2	1,7	0,3	0,98	49,5	2,0	0,33	1,00	50,0
1,5	0,32	0,62	38,3	3,4	0,6	1,10	52,8	4,19	0,67	1,00	50,0
2,87	0,59	0,66	39,9	6,3	1,17	1,13	53,4	6,04	0,97	1,00	50,0
6,92	1,47	0,69	41,0	8,25	1,63	1,39	56,7				
9,35	2,02	0,77	43,5								

B. sek. Butanol

0,7	0,14	0,92	48,0	1,7	0,3	0,44	30,58	0,48	0,07	1,86	65,0
3,8	0,78	1,34	57,5	6,3	1,17	0,50	33,3	1,08	0,17	1,89	65,5
6,92	1,47	1,64	62,0	8,25	1,63	0,49	33,0	1,88	0,29	1,95	66,2
8,1	1,74	1,76	63,8					2,59	0,41	2,09	67,8
								5,5	0,89	2,65	72,5
								6,23	1,03	2,80	75,3

Ein Vergleich dieser Werte zeigt für das prim. n-Butanol: Die Löslichkeit der Säuren nimmt in prim. n-Butanol in dem Sinne zu, daß die Oxalsäure bei Zimmertemperatur am wenigsten, die Malonsäure am meisten in die organische Phase übergegangen ist. Hiermit steht in Einklang, daß die Mikroeichkurve für die Malonsäure die größte und für die Oxalsäure die geringste Empfindlichkeit zeigt. Beim sek. Butanol zeigt hingegen die Bernsteinsäure die größte, Malonsäure aber die geringste Neigung, in die organische Phase überzugehen. Bei allen untersuchten Säuren zeigt sich ein von der Konzentration abhängiger Anstieg der prozentuellen Verteilung. Durch diese Verteilungsisothermen und ihren Verlauf kann jedoch noch nichts über die tatsächlichen Verhältnisse in der Nähe der kritischen Mischungstemperatur ausgesagt werden. Doch kann aus der Konstanz und Regelmäßigkeit der Verteilungsverhältnisse geschlossen werden, daß die Einstellung eines echten Verteilungsgleichgewichtes von maßgeblichem Einfluß auf die Einstellung der kritischen Mischungstemperatur bei den vorliegenden ternären Systemen ist.

Zusammenfassung

Fischers Methode der Mikrountersuchung der kritischen Mischungstemperatur hat grundsätzlich neue Wege in der Analyse binärer und ternärer Flüssigkeitsgemische eröffnet.

In dieser Arbeit wurde versucht, für die homologe Reihe: Oxalsäure-Malonsäure-Bernsteinsäure durch Ermittlung der Mischungslückendiagramme Zusammenhänge zwischen den beim sogenannten „Makroversuch" und den bei der Mikrobestimmung auf dem Kofler-Heiztisch herrschenden Verhältnissen aufzuzeigen und gleichzeitig eine brauchbare Schnellmethode für die Bestimmung wässeriger Lösungen der untersuchten Säuren zu finden.

Weiters wurden die Unterschiede, die sich zwischen den Maximalwerten der Mischungslückendiagramme, ihren volumgleichen Temperaturwerten und den Werten der auf dem Heiztisch gefundenen Mikroeichkurve experimentell erfaßt und diskutiert.

Es sei besonders im Falle der Oxalsäure auf die obgenannten Unterschiede hingewiesen. Im Schaubild sieht man die Eichkurve nach *Fischer* als Gerade, um die herum sich die Werte der Maxima und die volumgleichen Werte sozusagen als „periodische" Funktionen legen. Diese Werte sind also nicht immer eindeutige Funktionen der Konzentration der betreffenden Lösung. Die Temperaturwerte des Mischungsverhältnisses 50 : 50 (die ja für die Aufstellung analytisch brauchbarer Eichkurven überhaupt als einzige in Betracht kämen) wurden übrigens bei der Anilinpunktbestimmung zur Prüfung von Kraftstoffen praktisch verwertet[13]. Die Mikrobestimmung in der Kapillare ist wegen der an anderer Stelle besprochenen Vorzüge jedem Makroverfahren überlegen.

Summary

Fischer's method of micro investigation of the critical mixing temperature has revealed completely new ways in the analysis of binary and ternary mixtures of liquids.

By determining the miscibility gap diagram, attempts were made to discover the connections between the so-called macro-trial and the microdetermination using the Kofler heating stage, and at the same time to discover a rapid method for determining aqueous solutions of the acids under investigation, which belonged to the homologous series: oxalic, malonic, succinic acids.

Furthermore, the differences which were found between the maximal values of the miscibility gap diagram, their volume-equal temperature values, and the values of the micro calibration curve found on the heated stage were discussed.

Special emphasis is given to these differences in the case of oxalic acid. In the diagram, the calibration curve after *Fischer* appears as a straight line about which are situated the values of the maxima and the volume-equal values so-to-say as "periodic" functions. These values are not always therefore unequivocal functions of the concentration of the solution in question. The temperature values of the miscibility ratios (50 : 50), which in fact are the only ones that could be considered in the construction of analytically usable calibration curves, were also evaluated in practice in the determination of the aniline point for testing motor fuels[13]. Because of the advantages discussed elsewhere, the micro determination in a capillary is superior to any macro method.

Résumé

La méthode de *Fischer* de microdéterminations de la température critique de mélange a ouvert de nouvelles voies fondamentales à l'analyse des mélanges liquides binaires et ternaires.

Dans le travail présenté l'auteur cherche à montrer, pour la série homologue acide oxalique, acide malonique, acide succinique, par l'établissement des diagrammes de discontinuité des mélanges, les relations existant entre les conditions de la «macrodétermination» et celles de le microdétermination avec le banc chauffant de Kofler; simultanément il s'efforce de mettre au point une méthode rapide de dosage des solutions aqueuses des acides considérés.

Par ailleurs il a mis en évidence et discuté les différences qui se manifestent expérimentalement entre, d'une part, les valeurs maxima des diagrammes de discontinuité des mélanges et les valeurs des températures à volume constant et d'autre part les valeurs trouvées pour la courbe de micro étalonnage sur banc chauffant.

L'auteur a particulièrement étudié ces différences dans le cas de l'acide oxalique. Sur la figure on voit que la courbe d'étalonnage d'après *Fischer* est une droite tandis que les valeurs des maxima et les valeurs des températures à volume constant se présentent comme des fonctions «périodiques». Il en résulte que ces valeurs ne sont pas toujours des fonctions univoques de la concentration de la solution considérée. Les valeurs de la température pour le rapport de mélange 50/50 (qui pour l'établissement de courbes d'étalonnage utilisables en analyse doivent être exclusivement frites en considération) ont été en outre pratiquement utilisées pour le contrôle de la détermination du point d'aniline de carburants[13]. La microdétermination en capillaire, du fait d'avantages qui sont décrits dans une autre publication, est supérieure à toute macro-technique.

Literatur

[1] *R. Fischer, H. Auer* und *E. Pinter*, Pharm. Zentralhalle (im Druck).
[2] *R. Fischer* und *G. Karasek*, Mikrochem. **33**, 316 (1947); *R. Fischer* und *E. Neupauer*, Mikrochem. **34**, 319 (1949).
[3] *F. A. H. Schreinemakers*, Z. physik. Chem. **33**, 78 (1900).
[4] *J. Timmermans*, Z. physik. Chem. **58**, 129 (1907).
[5] *W. Alexeiew*, Ber. dtsch. chem. Ges. **18**, 3, 398 (1885).
[6] *V. Rothmund*, Z. physik. Chem. **26**, 433 (1898).
[7] *P. Wulff*, Anwendung physikalischer Analysenverfahren in der Chemie. München: Müller & Steinicke. 1936.
[8] *W. Dolgolenko*, Z. physik. Chem. **62**, 499 (1908).
[9] *R. Fischer* und *H. Auer*, Pharm. Zentralhalle **96**, 497 (1957).
[10] *H. Fühner*, Ber. dtsch. chem. Ges. **57**, 510 (1924); *A. E. Hill* und *W. M. Malisoff*, J. Amer. Chem. Soc. **48**, 918 (1926); *D. C. Jones*, J. Chem. Soc. London **1929**, 799.
[11] *F. Gölles*, unveröffentlicht.
[12] *E. Hecker*, Verteilungsverfahren im Laboratorium. Weinheim: Verlag Chemie. 1955.
[13] *A. N. Sachanen*, The Chemical Constituents of Petroleum. New York: Reinhold Publishing Comp. 1947; *R. Fischer* und *H. Moser*, Erdöl und Kohle **9**, 377 (1956).

Pharmaceutical Faculty, University of Osaka, Japan

Microdetermination of Alkoxyl Groups by a New Combustion Method

By

Minoru Fukuda

With 6 Figures

(Received December 8, 1959)

For many years, the determination of alkoxyl groups has generally been carried out according to the method of *Pregl*[1] or *Vieböck* and *Brecher*[2]. The former involves filtration and drying processes, and the latter a titration. Both methods are also troublesome in other ways.

About three years ago, the present author initiated studies to find a simple method for routine analysis. After several basic studies, he has devised a new method, the "Combustion Method"[3–8]. By this method, the determination of the alkoxyl groups and their characterisation can be carried out simultaneously. The procedure is far simpler than that of the usual methods.

1. Principle of Method

The alkyl iodide formed by the hydrolysis of the sample with hydriodic acid is distilled into a combustion tube and burned with a heated platinum contact in the air stream. Iodine and carbon dioxide are formed quantitatively. The former is absorbed by a silver gauze and the latter by a carbon dioxide absorption tube filled with soda asbestos, and both are weighed.

$$C_nH_{2n+1}O \rightarrow C_nH_{2n+1}I \rightarrow {}^1/_2\, I_2 + n\, CO_2$$

The molecular ratio between the iodine and the carbon dioxide formed depends upon the type of alkoxyl group. The value of "n" should agree with the number of carbons in the alkoxyl group as shown by the above equation. The n-value is calculated from the molecular ratio

between the carbon dioxide and the iodine found, and the alkoxyl content from the weight of iodine as follows;

$$\text{Alkoxyl } \% = \frac{I \cdot F}{S} \cdot 100, \qquad (1)$$

$$n = \frac{CO_2}{44.00} \Big/ \frac{I}{126.92} = \\ = \frac{CO_2}{I} \cdot 2.8845 \qquad (2)$$

I = weight of iodine found
CO_2 = weight of carbon dioxide found
S = weight of sample
F = 2.444 (for methoxyl) or 3.549 (for ethoxyl)

When the substance has a methoxyl group alone, n is theoretically 1; an ethoxyl group alone, 2; one methoxyl and one ethoxyl groups, 1.5; two methoxyl and one ethoxyl groups, 1.33; and so on. Therfore, the type and number of alkoxyl groups is given by the n-value found.

2. Reagents

Reaction mixture A: 100 g hydriodic acid (sp. gr. = 1.7), 60 g phenol, 5–10 g propionic acid, and some red phosphorus are refluxed, with a stream of carbon dioxide passing through the mixture, for 1–1.5 hours in a flask fitted with an air condenser. The flask is stoppered and left to stand over night to allow the red phosphorus to settle, and the supernatant solution is transferred to a bottle with a ground-joint stopper, or is filled into 2-ml ampoules and stored.

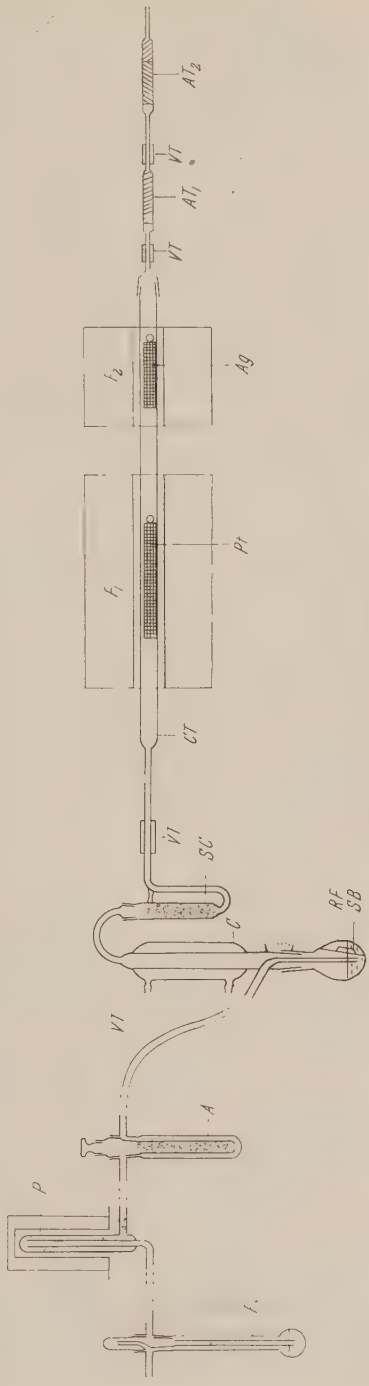


Fig. 1. Assembled Apparatus

Fl Flow meter, *P* Preheater with CuO, *A* Absorber with soda asbestos. *A* und *P* are air purifying apparatus as in CH-determination, *RF* Reaction flask, *SB* Sample boat, *C* Water condenser *SC* Scrubber with solid purification reagent, *CT* Combustion tube, F_1 Combustion furnace, F_2 Silver gauze heater, *Pt* Platinum contact, *Ag* Silver gauze roll, AT_1 Water absorption tube, AT_2 Carbon dioxide absorption tube, *VT* Vinyl tube

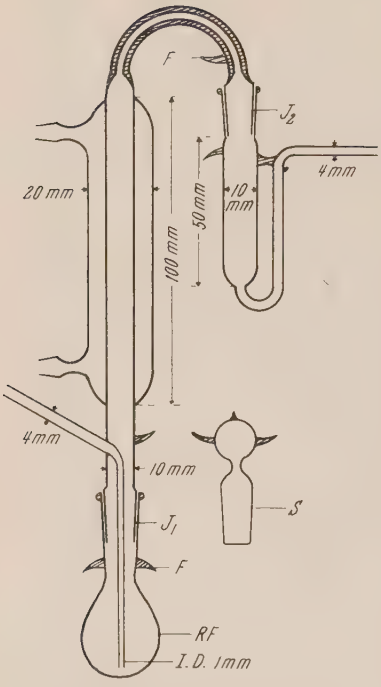


Fig. 2. Distilling Unit
S Stopper of reaction flask with tapered standard joint (12/20), *RF* Reaction flask, J_1 Tapered standard joint (12/20), J_2 Tapered standard joint (10/20), *C* Water condenser, *SC* Scrubber, *F* Horn to hold spring

Reaction mixture B: 100 g hydriodic acid (sp. gr. = 1.7), 4 g phenol, and some red phosphorus are refluxed as before and distilled. The distillate is stored in 2-ml ampoules.

Purification reagent for alkyl iodide: 60 g grade A sodium hydroxide, 3 g distilled water, 20 g commercial soda lime and a small amount of nickel monoxide are fused in a nickel dish, cooled, ground, and sieved to collect the 1–2 mm portion. This reagent is packed in the scrubber of the distillation apparatus (Fig. 1).

Silver gauze roll: A sheet of silver gauze (6×6 cm, 60 mesh) is rolled and wound coarsely with a platinum wire 0.5 mm in diameter, from one end to $^3/_5$ way along the roll.

3. Apparatus

The assembled apparatus is shown in Fig. 1. It consists of a distilling unit (Fig. 2), a combustion unit, and an absorption train. The reaction flask (Fig. 2) has a ground-glass stopper. The foot of the condenser (Fig. 2) has the same ground-joint (12/20) as the stopper of the reaction flask, and a number of reaction flasks and stoppers are provided. The distilling unit has a water condenser, rendering regulation of the heating unnecessary.

A new type of sample boat which is made of quartz has been devised (Fig. 3)[6]. The use of a sample boat is most convenient for weighing the solid sample, but the type used in CH-determination may cause bumping of the boiling reaction mixture during distillation. That described here does not cause any bumping, because only the tip touches the bottom of the flask (Fig. 1).

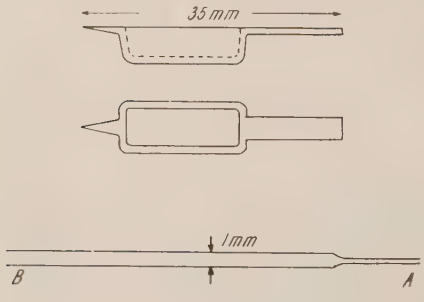


Fig. 3. Sample boat and capillary for volatile liquid

The capillary shown in Fig. 3, which is used for weighing the volatile liquid sample, is prepared from a capillary of 1 mm in diameter by drawing out one end of it in a micro flame.

The temperature of the combustion furnace is about 750° C (at least above 700° C). That of the silver gauze heater is 200–350° C. Both furnaces are set up about 4 cm apart from each other.

The platinum contact is a roll prepared from a sheet of platinum gauze (10×10 cm, 80 mesh).

The carbon dioxide absorption tube is the same as in CH-determination. (*Hozumi*'s[9] is recommended, as it has little resistance to the gas stream.) As the water absorption tube is not weighed, its side-tubes have a internal diameter of 1.5–2 mm in order to offer no resistance to the gas stream.

The same type of gas holder as in CH-determination is used to supply an air stream with a constant pressure to the apparatus.

The flow meter (Fig. 1 and 4) is the author's modification (six years ago) of *Croxton*'s[10].

An air purifying apparatus of the type used in CH-determination is placed before the distilling apparatus (Fig. 1). But it can be dispensed with, if the laboratory air is not contaminated by any interfering gas.

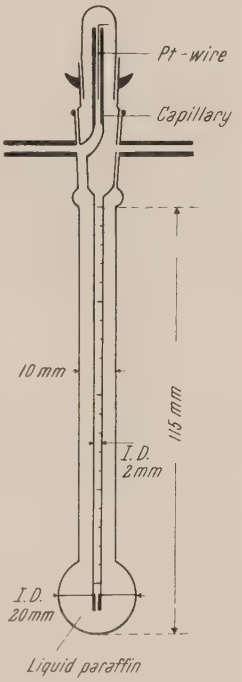


Fig. 4. Flow meter

4. Procedure

1. Determination of alkoxyl groups only. The absorption train is removed from the apparatus, as it is not used in this case. Water is passed through the condenser. The solid sample is weighed in the sample boat (Fig. 3) and put into the reaction flask together with the boat, with the tip down. If the sample is a non-volatile liquid, it is introduced into a capillary by immersing one end of the capillary into the liquid. The excess of the liquid in the capillary is removed by filter paper. The capillary is weighed without sealing and put into the reaction flask. A weighed silver gauze roll is placed in the combustion tube (Fig. 1). 2 ml of reaction mixture B are added to the weighed sample in the flask. The reaction flask is connected to the foot of the distilling apparatus, which has been slightly lubricated with silicone grease, and is fixed by a spring. The purified air is passed with a flow rate of 15 ml/min through the apparatus from the gas holder. The flask is heated and the solution

is kept on the boil for 20 minutes to distill the methyl iodide formed (for 30 minutes in the case of ethyl iodide). The silver gauze is then taken from the combustion tube, cooled on a cooling block for about 15 minutes, and weighed after standing for about 10 minutes in the balance. From the weight-increase of the silver gauze (= weight of iodine formed), the alkoxyl content is calculated according to equation (1). If "double operation" is applied, a large number of analyses are easily carried out in a day. That is, 2 silver gauze rolls are used alternately, and while one of these is being weighed, the next analysis is carried out with another one.

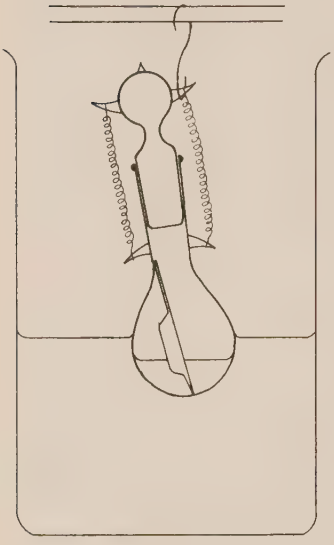


Fig. 5. Preliminary hydrolysis

The volatile liquid sample is introduced as already described into the capillary shown in Fig. 3 from end *B*. By inclining the capillary until end *A* is just lower than end *B*, the liquid in the capillary is moved to a suitable place. Then the tip of end *A* is sealed immediately. After end *B* is dried above a heater, it is sealed. The capillary is weighed and put into the reaction flask with end *A* down. After 2 ml of the reaction mixture *A* are added, the tip of the capillary is broken by pressing the capillary down with a glass rod. The reaction flask is closed with the stopper, which has been slightly lubricated with silicone grease. The stopper is held in position by two rather strong springs. The mixture is then heated by suspending the flask in boiling water for about 30 minutes in order to hydrolyze the sample (Fig. 5). The weighed silver gauze roll is placed in the combustion tube. After the hydrolysis is over, the flask is cooled with cold water under the tap, and is opened. If necessary, any small amount of solution on the stopper is quickly rinsed into the flask by a small amount of reaction mixture. The flask is connected to the distilling apparatus and fastened by a spring. The alkyl iodide formed is distilled and the silver gauze roll is weighed as before. The distillation time for ethyl iodide is 40 minutes. When many samples are hydrolyzed at a time, double operation can be applied.

2. *Simultaneous determination and characterisation of alkoxyl groups*[7]. An empty reaction flask (or the flask used in the preceding analysis) is connected to the distilling apparatus. Purified air is passed through the apparatus. Water is passed through the condenser. The weighed

silver gauze roll is placed in the combustion tube. The water absorption tube is connected to the combustion tube. After waiting for about 5 minutes to drive out the carbon dioxide which enters the combustion tube when the silver gauze is introduced, the weighed carbon dioxide absorption tube is connected. 2 ml of reaction mixture B are added to the sample placed in the reaction flask. The empty flask which has been connected to the apparatus is removed. The air stream is stopped, and the flask with the sample and reaction mixture is connected to the distilling apparatus and fixed by a spring. Air is again passed with a flow rate of 15 ml/min through the apparatus. The solution is heated and kept boiling gently for 30 minutes. The carbon dioxide absorption tube and the silver gauze roll are then taken from the apparatus. The carbon dioxide absorption tube is first weighed as in CH-determination, and then the silver gauze roll as described earlier. The calculation of alkoxyl content and its characterisation are made according to equations (1) and (2) respectively.

5. Discussion

The reaction between silver and iodine: In the halogen determination by silver, 350–500° C is recommended as the temperature range of the silver[11–14]. But the present author has found that the silver iodide formed may deposit on the wall of the combustion tube, even if the silver gauze is used at 450° C[4], and has confirmed that at temperatures above 150° C silver gauze retains iodine instantly and quantitatively, independently of the flow rate of the carrier gas (under 20 ml/min), and has a high absorption capacity for iodine[4,9]. In the iodine absorption test, a silver gauze roll (about 4.4 g) at a temperature of 150° C absorbed quantitatively about 2.0 g of iodine before absorption became incomplete[8]. This corresponds on an average to about 700 analyses.

Influence of flow rate of carrier gas on blank of iodine: The author determined the iodine blank with various flow rates below 20 ml/min and various distillation times from 30 to 60 minutes. The blanks were almost constant and negligible, independent of the flow rate of the carrier gas and the length of the distillation time.

Reaction mixtures: The solvents to be added to the sample, together with hydriodic acid, may contain which impurities form alkyl iodide by reacting with hydriodic acid; and these can only be removed with difficulty. Therefore it is desirable to use a reaction mixture which is made beforehand from hydriodic acid, solvents and red phosphorus by boiling them in a stream of carbon dioxide to drive out the alkyl iodide formed.

Reaction mixture A is similar to *Kirsten*'s[15] except for the removal of suspended red phosphorus. When the reaction mixture in which phosphorus is suspended is used for the combustion method, phosphorus

is distilled over and burned to phosphoric acid, which can produce undesirable effects. Therefore it must be removed from the mixture according to the author's directions.

Reaction mixture A cannot be used for the characterisation of alkoxyl groups, as it may give a large blank in the carbon dioxide absorption tube. In this case, reaction mixture B must be used. Even such a small amount of phenol as is contained in reaction mixture B is sufficient to encure that a sample insoluble in hydriodic acid will react with hydriodic acid quantitatively. Methyl stearate and 1-methyl-2-hydroxymethyl-4-methoxy-naphthalene are insoluble in hydriodic acid, and give low results with hydriodic acid alone, but give good results with reaction mixture B (Table I).

Purification reagent for alkyl iodide: A liquid purification reagent has normally been used for alkyl iodide, but its use has various drawbacks. A solid purification reagent, on the contrary, does not cause bumping of the boiling mixture, because it gives little resistance to the gas stream. The solid purification reagent here described was tested in the following respects; 1, absorbing effect for free iodine, 2, absorbing effect for hydriodic acid, 3, absorbing effect for hydrogen sulphide, 4, non-adsorbability for alkyl iodide, and 5, recovery of alkyl iodide. The results of those tests were very satisfactory[5]. The purification reagent can be used with an easy mind, because its consumption is indicated by the nickel. One charge of this reagent can be used for about 50 analyses.

Temperature of combustion furnace: In order to determine the temperature at which alkyl iodides were completely burned, alkoxyl and alkoxyl-carbon determinations were carried out with vanillin and phenacetin at various temperatures of the combustion furnace. From the results the necessary temperature was found to be 700° C[8]. To be on the safe side 750° C was chosen for the temperature of the combustion furnace.

Distillation time of alkyl iodide: In order to determine the distillation time for methyl and ethyl iodides, vanillin and phenacetin were analyzed for various distillation times[8]. Methyl iodide was distilled quantitatively in 10 minutes using either of the 2 reaction mixtures, and ethyl iodide in 20 minutes using reaction mixture B and in 30 minutes using reaction mixture A. To be on the safe side 20 minutes was chosen for methyl iodide using either of the 2 reaction mixtures; and for ethyl iodide, 30 minutes using reaction mixture B, or 40 minutes using reaction mixture A.

Preliminary hydrolysis of the sample: The hydrolysis procedure[6], in which the sample is preliminarily hydrolyzed in the closed flask by reaction mixture A containing a large amount of solvent, is a modification of *Kirsten*'s[15], and is preferable for a volatile sample.

Characterisation of alkoxyl groups: The iodine blank is negligible but the carbon dioxide blank cannot be neglected. The author carried out blank tests for carbon dioxide with reaction mixture B. The mean of the blanks obtained from 34 tests was 30 μg. The standard deviation was 11 μg. This must be subtracted from the weight of carbon dioxide found. It is evident that the characterisation process cannot be applied to a substance which is volatile or which produces any non-acid organic gas (except alkyl iodide) in the reaction. The author carried out blank tests with many substances without alkoxyl groups, most of which produced small blanks. But sucrose and glucose produced large blanks (258–389 μg). Therefore it seems that the characterisation process cannot be applied to carbohydrates or related substances. The water condenser helps to reduce the blank.

The deviation of the n-value (Δn) is represented by the next equation;

$$\Delta n = \frac{\Delta CO_2}{I} \cdot 2.8845. \qquad (3)$$

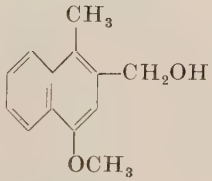
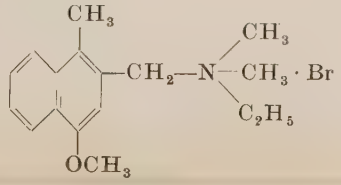
ΔCO_2 = deviation of carbon dioxide found,
I = weight of iodine found.

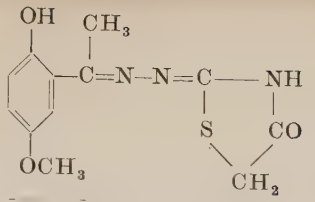
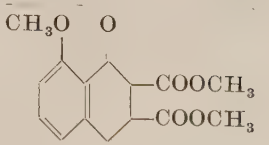
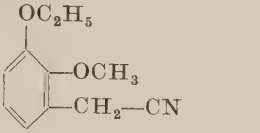
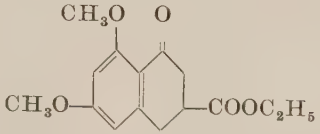
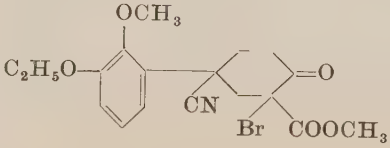
If the substance has only one kind of methoxyl or ethoxyl groups, n is 1 or 2. In this case, even if Δn is not small, the characterisation of the groups is easy. But when both groups are present in a substance, n has various values between 1 and 2 depending on the number of each group present. The values are close to each other. In this case Δn must be small to be able to characterise the groups. According to equation (3), the larger the weight of iodine, the less the Δn. When the combination of the two groups is complex (in this case Δn must be small to characterise the groups), the weight of iodine found is ordinarily large, and so Δn is also small. This is favourable for the characterisation of the groups. But it is evident that when the combination of the two groups in a substance is very complex, the characterisation is difficult.

Friedrich[16] has already reported a method for characterising alkoxyl groups. In his method two analyses, that is, an alkoxyl-carbon determination by a modified *Pregl*'s CH-determination and an alkoxyl determination by *Zeisel* or *Vieböck*, must be carried out individually. In the method described here, the determination and characterisation of the alkoxyl groups are carried out simultaneously by a single analysis. Also the apparatus and the procedure are far more simple than *Friedrich*'s. In addition, when only the characterisation of the groups is desired, it is not necessary to weigh the sample.

Detection of alkoxyl group: The combustion method can naturally be applied to the detection of the alkoxyl group. The procedure is very simple and sensitive. The silver gauze and absorption train are removed

Table I. Simultaneous Determination and Characterisation of Alkoxyl Groups

Compound	No. of Alkoxy		Taken (mg)	CO_2 (mg)	I (mg)	n-Value		Alkoxyls (%)	
	CH_3O	C_2H_5O				Found	Calcd.	Found	Calcd.
Vanillin	1		3.252	0.972	2.717	1.03	1.00	20.42	20.37
			3.161	0.904	2.606	1.00		20.15	
			3.108	0.874	2.588	0.97		20.35	
			3.112	0.886	2.591	0.99		20.35	
			3.002	0.863	2.501	1.00		20.36	
Phenacetin		1	3.132	1.533	2.200	2.01	2.00	24.93	25.13
			2.995	1.461	2.111	2.00		25.01	
			3.132	1.536	2.220	2.00		25.16	
			3.015	1.472	2.129	1.99		25.06	
			2.965	1.437	2.099	1.97		25.12	
Methyl stearate	1		3.414	0.494	1.436	0.99	1.00	10.28	10.39
			3.344	0.492	1.396	1.02		10.20	
Tazettine	1		3.189	0.443	1.225	1.04	1.00	9.39	9.39
			3.337	0.454	1.279	1.02		9.37	
	1		3.015	0.650	1.863	1.01	1.00	15.10	15.34
			3.000	0.648	1.859	1.01		15.14	
	1		3.057	0.418	1.148	1.05	1.00	9.18	9.17
			3.082	0.421	1.161	1.05		9.21	

	1		2.996 3.252	0.538 0.572	1.418 1.534	1.09 1.08	1.00	11.57 11.53	11.11
	3		2.975 3.112	1.338 1.406	3.873 4.058	1.00 1.00	1.00	31.82 31.87	31.84
	1	1	3.036 3.374	2.118 2.322	4.033 4.463	1.51 1.50	1.50	16.75* 16.67*	16.73*
	2	1	3.094 3.081	1.943 1.933	4.202 4.178	1.33 1.33	1.33	17.12* 17.09*	17.25*
Vanillin ethyl ether	1	1	3.533 3.242	2.601 2.405	4.940 4.552	1.52 1.52	1.50	17.63* 17.70*	17.76*
Lycorenine ethyl ether	2	1	3.081 3.008	1.580 1.521	3.383 3.293	1.35 1.33	1.33	13.84* 13.80*	13.90*
	2	1	3.186 3.299	1.367 1.408	2.957 3.045	1.33 1.33	1.33	11.70* 11.64*	11.71*

* These values represent the content of alkoxyl-oxygen.

from the apparatus. The scrubber as shown in Fig. 6, filled with some starch solution containing potassium iodide, is connected to the combustion tube of the apparatus. An ultra-micro amount of the sample is heated with the reaction mixture as in the alkoxyl determination. If the sample contains any alkoxyl group, the starch solution becomes blue.

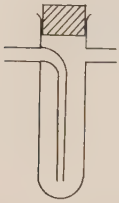


Fig. 6. Scrubber for detection of alkoxyl

6. Conclusion

In the method described here, when the sample is heated with the reaction mixture, the iodine formed is absorbed by the silver gauze spontaneously. Subsequently it is only necessary to take out the silver gauze and to weigh it after cooling. Even when the characterisation of the alkoxyl groups is also required, only the weighing of an absorption tube is added to the above procedure. The procedure is very simple and precise, and presents no difficulty to the operator. It is suitable for routine analysis. In addition, the method can easily be applied to the detection of alkoxyl group.

Grateful acknowledgments are due to Dr. *M. Tomita*, professor at Kyoto University, Dr. *S. Uyeo*, Dr. *K. Takiura*, and Dr. *T. Takemoto*, professors at Osaka University, for their advices and continued encouragement during this work.

Summary

A method for the microdetermination of alkoxyl groups named the "Combustion Method" is described, by which the determination of alkoxyl groups and their characterisation can be carried out simultaneously. In this method, alkyl iodide formed by hydrolysis of the sample with hydriodic acid is distilled into a combustion tube and burned with a platinum contact in an air stream. Iodine and carbon dioxide are formed quantitatively; the former is absorbed by a silver gauze and the latter by a carbon dioxide absorption tube filled with soda asbestos, and both are weighed. From the weight of the iodine, the content of alkoxyl is calculated. From the molecular ratio between the carbon dioxide and the iodine found, the alkoxyl groups are characterised.

The method is very simple and precise. A large number of analyses may readily be carried out in a day. The method also can be used for the simple detection of alkoxyl groups.

Zusammenfassung

Eine Methode zur Mikrobestimmung von Alkoxylgruppen durch Verbrennung wird beschrieben. Die quantitative Bestimmung der Alkoxylgruppen und deren qualitative Unterscheidung können damit gleichzeitig

ausgeführt werden. Das Alkyljodid, das durch Hydrolyse der Substanz mit Jodwasserstoffsäure entsteht, wird in ein Verbrennungsrohr destilliert und an einem Platinkontakt im Luftstrom verbrannt. Jod wird an einem Silbernetz und Kohlendioxyd in einem Natronasbeströhrchen gebunden und beide werden gewogen. Der Alkoxylgehalt der Substanz wird aus der Jodmenge berechnet. Die qualitative Unterscheidung der Alkoxylgruppen ergibt sich aus dem Molekülverhältnis zwischen Kohlendioxyd und Jod. Die Methode ist genau und sehr einfach. Eine große Anzahl von Analysen pro Tag ist leicht durchführbar. Das Verfahren kann auch zum einfachen Nachweis von Alkoxylgruppen dienen.

Résumé

Description d'une méthode de microdosage des groupements alcoxyles dénommée «Méthode de combustion». Dans cette méthode la détermination des groupements alcoxyles et leur caractérisation peuvent être effectuées simultanément. L'iodure d'alcoyle formé par hydrolyse de l'échantillon en présence d'acide iodhydrique est distillé dans un tube à combustion et brûlé sur un contact de platine dans un courant d'air. Il se forme quantitativement de l'iode et de l'anhydride carbonique; l'iode est absorbé sur toile d'argent et l'anhydride carbonique dans un tube absorbeur à amiante sodé; tous deux sont déterminés gravimétriquement; le poids de l'iode permet de déterminer la teneur en alcoxyle. Le rapport moléculaire entre l'anhydride carbonique et l'iode permet de caractériser les groupements alcoxyles.

La méthode est très simple et précise. Il est possible d'effectuer quotidiennement sans difficulté un grand nombre d'analyses. La méthode peut être également utilisée pour la simple détection des groupements alcoxyles.

References

[1] *Pregl-Roth*, Quantitative organische Mikroanalyse, 7. Aufl. Von Dr. *H. Roth*. Wien: Springer-Verlag. 1958. p. 245.

[2] *F. Vieböck* and *C. Brecher*, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 3207 (1930).

[3] *M. Fukuda* and *T. Sai*, J. Pharm. Soc. Japan **78**, 101 (1958).

[4] *M. Fukuda*, J. Pharm. Soc. Japan **78**, 83 (1958).

[5] *M. Fukuda*, Japan Analyst **8**, 387 (1959).

[6] *M. Fukuda*, Japan Analyst **8**, 390 (1959).

[7] *M. Fukuda*, J. Pharm. Soc. Japan **80**, 25 (1960).

[8] *M. Fukuda*, J. Pharm. Soc. Japan, in press.

[9] *K. Hozumi* and *K. Imaeda*, J. Pharm. Soc. Japan **74**, 574 (1954).

[10] *F. C. Croxton*, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **14**, 69 (1942).

[11] *H. W. Safford* and *G. L. Stragand*, Analyt. Chemistry **23**, 520 (1951).

[12] *T. Kono, K. Sato, M. Suzuki* and *I. Isobe*, J. Agric. Chem. Soc. Japan **29**, 560 (1955).

[13] *T. Mitsui* and *H. Sato*, Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 1603.

[14] *T. Kono*, Mikrochim. Acta [Wien] **1958**, 461.

[15] *W. Kirsten* and *S. Ehrlich-Rogozinsky*, Mikrochim. Acta [Wien] **1955**, 786.

[16] *A. Friedrich*, Mikrochem. **7**, 185 (1929).

Physical Laboratory of State University, Utrecht, Holland

The Rôle of Some Organic Solvents in Flame Photometry

By

R. Avni* and **C. Th. J. Alkemade**

With 6 Figures

(Received January 25, 1960)

1. Introduction

In flame photometry, organic components such as acetone and alcohols are often added to the solutions to be analyzed in order to enhance the emission of the element under investigation[1–9]. This enhancement, which may be as high as 10×, favours the detection of elements which are not easily excited in a flame or of which only microquantities are available for analysis.

The influence of the added organic component on the emission intensity can be explained by two effects:

1. The *physical properties* of the sprayed solution are altered. Surface tension decreases, vapour pressure and volatility increase, viscosity may increase or decrease according to the percentage composition of the organic-water mixture, and also the specific weight may be altered to some extent. Through these effects the element supply and also the supply of solvent to the flame is changed.

The effect of vapour pressure and surface tension on the element supply to the flame, in the case of a sprayer with spray-chamber (a so-called "indirect sprayer"), may be evident because of the influence of these factors on droplet size. But also in sprayer-burner combinations (so-called "direct sprayers") influence of the surface tension on the supply of element may be found. There are indications that not all spray droplets introduced into such a flame stay in the flame long enough to be evaporated completely. So part of the substance to be analysed may leave the flame without contributing to the emission. Any influence on the speed of evaporation in the flame or on the initial droplet size will have a bearing upon the *effective* supply of element into the flame and so on the flame emission. Moreover, particularly

* On leave from Israel Atomic Energy Commission Hakyria, Tel Aviv.

with direct sprayers, the supply of liquid is known to depress the flame temperature by its cooling effect and to change the flame volume. Any factor that changes the speed of this supply and the amount of liquid that is actually evaporated in the flame may thus change the flame emission.

2. The *flame temperature* is directly influenced by the combustion of the organic substance that is sprayed into the flame. The change in flame temperature is connected with the amount of chemical energy liberated in this combustion, the shift in the dissociation equilibria of the flame molecules, and the change in heat capacity of the flame gas-mixture.

In the literature several investigations into the mechanism of these "alcohol effects" have been reported[4–6, 8, 10, 15]. However, as far as we know, no detailed specific account has been given of the effects both on atomization and on flame temperature. Besides, it has not been fully realized that addition of, e. g., acetone may result in an increase or a *de*crease of flame temperature, according as the gas-air mixture is lean or rich. We have tried to extend our knowledge of these effects by experiments on the influence of acetone, methanol and *n*-propylalcohol, in various concentrations, on the Na-emission and flame temperature at various gas/air ratios and various heights in the flame. These experiments have been made only in an acetylene-air flame with separate spray-chamber. It should be realized that for other flames and with direct sprayers different results might be found. Some preliminary results obtained in this investigation were briefly communicated at the Colloquium Spectroscopicum Internationale VIII. at Luzern[11].

2. Apparatus and Measuring Conditions

The Meker-burner and indirect sprayer are similar to those described in [10]. The burner design was changed in such a way that only the central part (diameter 9.5 mm) of the flame was coloured by the sprayed solution. The homogeneity of the central part may be expected to be promoted by the shielding effect of the colourless flame mantle, obtained by this construction. Air- and gas-flow to the central part and the outer mantle respectively were separately measured by calibrated flow meters. In all experiments described, the air-flow was held constant (amounting to 5.5 litre/min at 1 atm. for the central part), whereas the gas-flow in the central part and outer mantle were changed simultaneously. The flow values were such that the inner cones of the central and the outer flame were all equal in their appearance. The height for measurement in the flame could be fixed between 1.5 and 6.2 cm above the inner cones. The yellow sodium line doublet was isolated by means of an interference filter. All measurements were corrected for the background emission arising with this filter. Emission intensities were measured

by means of a vacuum phototube. A periodic light-chopper, a. c. amplification and a synchronous meter (homodyne rectification followed by d. c. amplifier stage and d. c. meter) were used. Flame temperature measurements were made by the sodium-line reversal method, using a calibrated tungsten strip lamp as background source and a Fuess spectroscope. The mean accidental error in the temperatures measured was about $\pm 5°$ K. In all temperature measurements, two sprayers in parallel connection were used; through one of these a solution of 600 ppm Na in water was sprayed, and through the other one the organic-water mixture was sprayed. Both sprayers were practically equal in their yield, as could be concluded from the flame emission obtained by spraying a test solution containing Na into each of the two sprayers successively. The measured reversal temperature was found to be independent of the Na-concentration used in the test solution up to 2000 ppm.

3. Experiments

3. 1. A lowering of about 10° K in flame temperature was found, when distilled water was sprayed into the parallel sprayer, as compared to the case of no spraying.

3. 2. Fig. 1, 2 and 3 show the flame temperature as function of acetylene flow to the central part of the flame, at fixed value of air-flow (cf. Sect. 2), with the vol. percentage of the sprayed organic solution as parameter, for acetone, methanol and *n*-propylalcohol respectively.

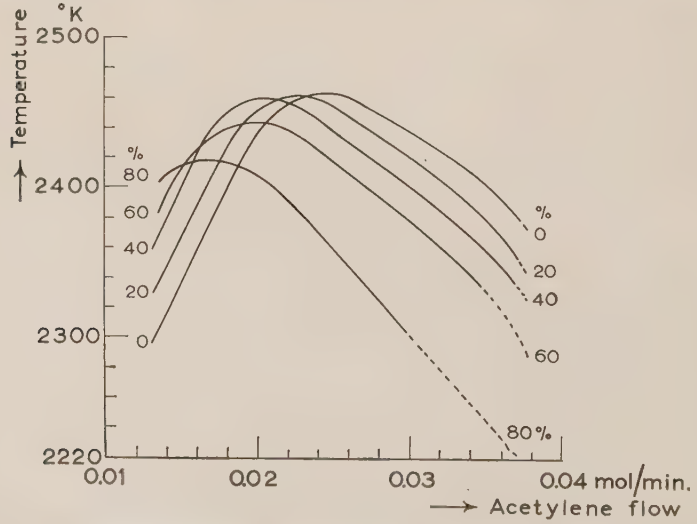


Fig. 1. Flame temperature as function of acetylene flow, at fixed air-flow, with the vol. percentage of the sprayed acetone-water mixture as parameter. The height used for measurement is 3.0 cm. At the dashed curves a strong increase in background emission is observed

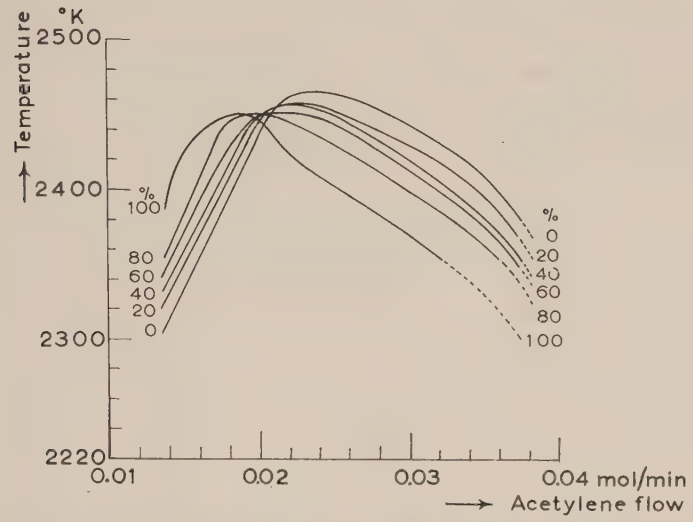


Fig. 2. Flame temperature as function of acetylene flow, at fixed air-flow, with the vol. percentage of the sprayed methanol-water mixture as parameter (cf. caption of Fig. 1)

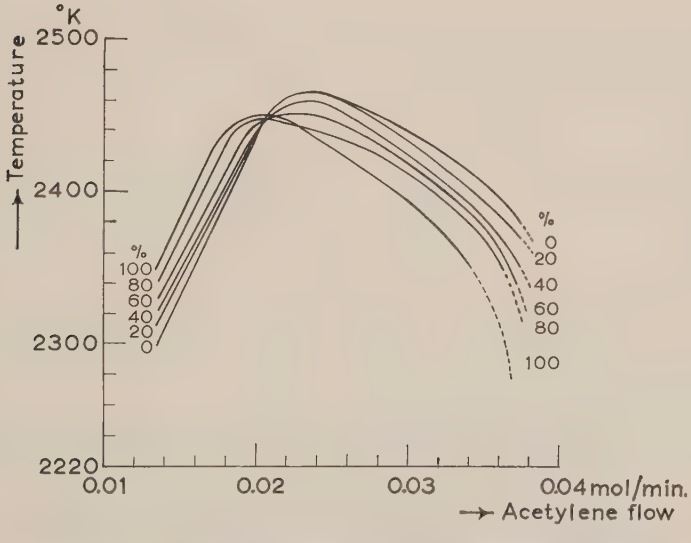


Fig. 3. Flame temperature as function of acetylene flow, at fixed air-flow, with the vol. percentage of the sprayed *n*-propylalcohol-water mixture as parameter (cf. caption of Fig. 1)

The height for measurement was fixed at 3.0 cm above the inner cones. In the region where the curves are dashed a strong increase in background emission was observed.

3. 3. On repeating the measurements for acetone in Fig. 1 at different heights in the flame (ranging from 1.5 to 6.2 cm above the inner cones), curves were obtained that show the same general features as in Fig. 1. In all curves the maximum flame temperature obtained without spraying organics turned out to be about the same. With increasing height, however, some quantitative deviations were found with the higher acetone concentrations, particularly at the rich side of the gas-mixture. At the maximum height of observation all flame temperatures measured at the lean end of the curves appeared to be about 100° C lower than at lower points.

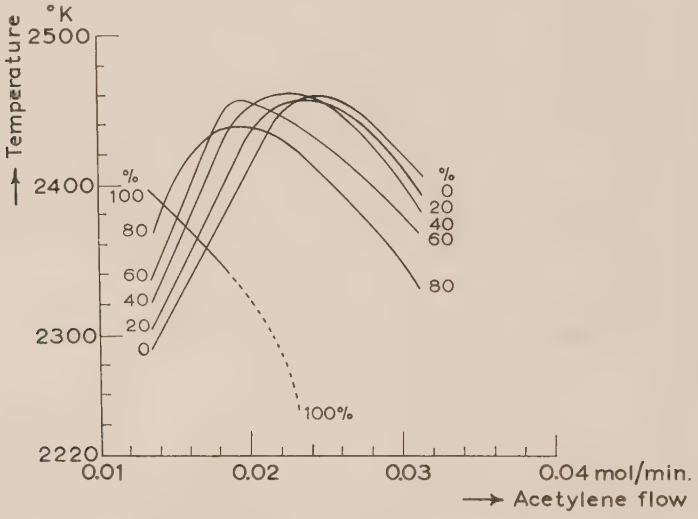


Fig. 4. Same plot as in Fig. 1, but now for a measurement height of 5.0 cm

Fig. 4 shows the same plot, as given in Fig. 1 for acetone, but now at a height of 5.0 cm in the flame.

3. 4. We also measured the rate of intake of organic-water mixture in ml/min at the inlet-capillary (see Table I), the fraction of liquid that is drained from the spray-chamber walls, and the concentration of organic

Table I. Rate of intake of organic-water mixture in ml/min

	20	40	60	80	100 vol.-% organic
Acetone	0.36	0.35	0.40	0.44	0.50
Methanol	0.35	0.32	0.28	0.30	0.34
n-Propylalcohol .	0.33	0.28	0.27	0.36	0.40

liquid in the drained liquid. This concentration was measured by refractometry. From these measurements the amount of organic substance delivered into the flame per minute under the conditions of the experiments in 3. 1 to 3. 3 could be calculated. Table II lists the values found in mol organic liquid per minute as function of percentage organic liquid in the sprayed solution.

Table II. Amount of organic component delivered to the flame, in 10^{-3} mol/min

	20	40	60	80	100 vol.-% organic
Acetone	0.9	1.85	3.15	4.6	6.9
Methanol	1.05	2.05	3.15	4.25	8.3
n-Propylalcohol .	0.6	1.1	1.8	3.2	5.2

3. 5. Figure 5 shows the Na-emission with a 80-ppm Na-solution as function of the vol. percentage of acetone, with the acetylene flow as parameter, at a measurement height of 3.0 cm. Na-solution in water

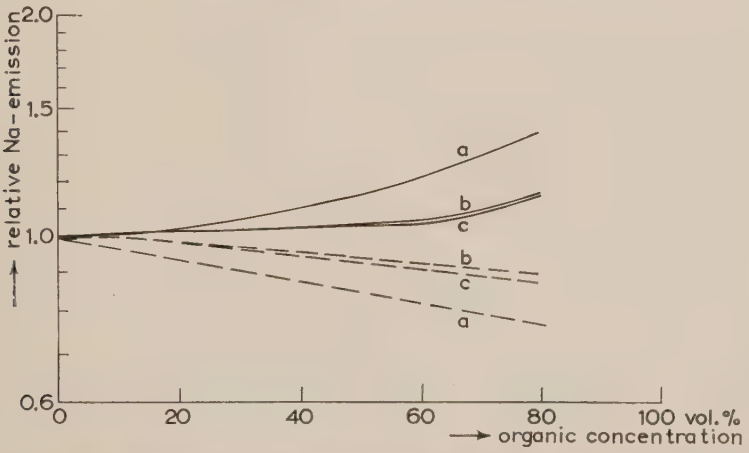


Fig. 5. Na-emission as function of vol. percentage organic liquid, with acetylene flow as parameter, when Na and organic liquid are sprayed separately by means of two sprayers in parallel. The emission values are expressed in relative measure by taking the value found with distilled water equal to 1. *a* acetone; *b* methanol; *c* *n*-propylalcohol. C_2H_2 flow amounts to $1.35 \cdot 10^{-2}$ mol/min and $3.11 \cdot 10^{-2}$ mol/min for drawn and dashed curves respectively

and acetone-water mixtures were sprayed separately by means of two sprayers in parallel, as in the foregoing experiments. With methanol-water and *n*-propylalcohol-water mixtures similar curves were obtained, showing, however, a relatively smaller variance in Na-emission.

The Na-emission (with two separate sprayers, as above) was also plotted as function of acetylene flow, with the percentage acetone as parameter.

The shape of the curves obtained, appeared to be derivable, as a first approximation, from the temperature curves in Fig. 1 by applying the exponential Boltzmann factor for the emission of the yellow Na-line. On closer inspection some systematic deviations in the emission of the order 10% at the lean and rich side of the curves were found, which are easily explained by the increase in flame diameter with increasing acetylene flow.

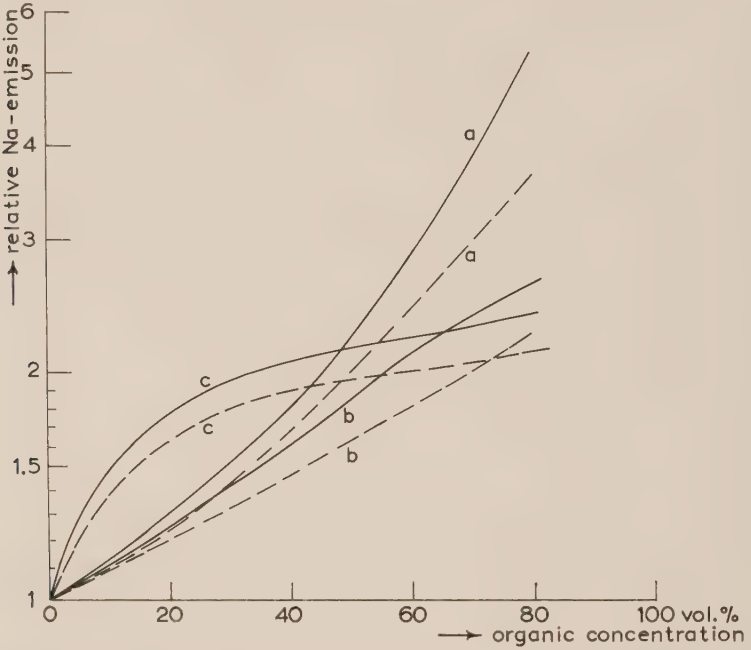


Fig. 6. Na-emission as function of vol. percentage, *a* acetone, *b* methanol, and *c* *n*-propylalcohol, with acetylene flow as parameter, when Na and organic are sprayed together in the same solution. Drawn and dashed curves refer to $1.35 \cdot 10^{-2}$ and $3.11 \cdot 10^{-2}$ mol/min acetylene respectively. The emission is expressed relatively by taking the value found for distilled water equal to 1

3. 6. When Na and organic liquid are sprayed *together* in the same solution, the dependence of Na-emission on percentage organic liquid appears to be quite different and much more pronounced than that found in 3. 5. This is shown in Fig. 6 for acetone, methanol, and *n*-propylalcohol solutions with 80 ppm Na, recording the C_2H_2 flow as parameter.

4. Discussion

4. 1. It appears from 3. 1 that spraying water into the flame has but a small cooling effect. The order of magnitude of the effect found agrees with the value calculated earlier for a similar flame and sprayer[10].

Here, in contrast to the case of a burner-atomizer combination, any influence of the organic liquid in the sprayed solution on the supply of water to the flame, and hence on the flame temperature, may be disregarded.

4. 2. Fig. 1, 2 and 3 show clearly that spraying organic-water mixtures into the flame may result in an increase or in a decrease of flame temperature, according as the fuel gas/air mixture is lean or rich. These figures reveal that addition of organic liquid to the flame results not so much in a change of the *maximum* temperature value but rather in a shift of the curves *parallel* to the abscissa. In other words, addition of organic liquid does not change the maximum attainable temperature, but only saves acetylene (because the curves are shifted in the direction of lower acetylene flow).

A decrease in flame temperature upon adding acetone to the sprayed solution could also be established in an indirect way from earlier measurements of the acetone effect on the emission of sodium and potassium respectively[10].

The increase in temperature due to the sprayed organic liquid, with lean gas/air mixtures, is easily understandable, as then the combustion of the organic molecules will be practically complete (resulting into the formation of CO_2 and H_2O), free oxygen being available in excess. With rich mixtures, however, where the free oxygen pressure is much smaller, the combustion will be incomplete. Moreover, the combustion at the same time of the sprayed organic liquid will render the combustion of acetylene gas still less complete than it already was without spraying organic liquid. Under these conditions the net chemical energy that is gained by the combustion of the sprayed organic liquid in the flame, obviously does not balance the heat required to warm up the additional combustion products to flame temperature. This negative energy balance results logically in a lowering of flame temperature.

It is possible to derive the value of the flow of sprayed organic liquid into the flame (in mol/min) from the measured change in temperature of the flame, by using the values of heat of combustion, of specific heat and of chemical equilibrium constants from the literature[12–14]. The organic liquid flow values found in this way may then be checked with the experimental values in Table II. Table III lists the flow values derived from the corresponding increase in flame temperature at $1.35 \cdot 10^{-2}$ mol/min C_2H_2-flow (see Fig. 1–3).

Table III. Amount of organic component delivered to the flame, as calculated from change in flame temperature, in 10^{-3} mol/min

	20	40	60 vol.-% organic
Acetone	1.1	2.2	3.2
Methanol	1.1	2.0	3.4
n-Propylalcohol .	0.65	1.0	1.4

Reasonable agreement is found between the results of Table III and of Table II, taking into account the expected mean error of the temperature measurements, the height effects (cf. 4. 3), etc.

4. 3. The measurements mentioned in Sect. 3. 3 show that, qualitatively, the effect of acetone on flame temperature, as a function of C_2H_2-flow and acetone percentage, is not essentially dependent on the height used for measurement in the flame. This is to be expected, if chemical equilibrium exists in the flame. It is to be noted that chemical equilibrium in a flame is usually reached very shortly after the primary combustion. Other measurements with a similar sprayer have shown the rapid evaporation of water spray droplets in the flame[10], so that it may be assumed here that practically all sprayed organic liquid is introduced into the flame as vapour. The quantitative deviations between the temperature curves at different heights may be explained by accidental errors in the temperature measurements and in drawing the curves, and by possible secondary effects that depend on the height, i. e. on the time that elapsed after the primary combustion. Among these effects we may mention the inward penetration of free oxygen from the colourless flame mantle (where no organic liquid is sprayed!). As another effect we note the exchange of heat between the central part of the flame and the outer mantle, when the temperature of the former is changed by spraying organic liquids.

The noticeable deviation of all temperatures measured at the lean end of the curves for maximum flame height, with respect to the corresponding temperatures measured at other heights (cf. Sect. 3. 3), may be related to the marked decrease in flame volume observed at lean gas-mixtures. Cooling effects by the surrounding air have apparently had an appreciable effect on measurements at maximum flame height.

4. 4. Comparison of Fig. 5 and 6 shows clearly that the marked gain in emission caused by addition of organic liquids to the solution to be analysed is largely due to the favourable effect of these organic liquids on the spray performance. In particular the high gain obtained with large acetone concentrations should be noted. It appears from the results in Table I that this effect cannot be explained by a higher rate of intake of Na-solution. Obviously, the increase in spray-*yield*, due to the addition of the organic liquid, should account for the effects found (cf. 1). In comparing Fig. 5 and 6 it should be borne in mind that the influence of the sprayed organic liquid on the flame temperature may be somewhat different in both Figures, as, in either case, the organic-water solution was sprayed by a slightly different sprayer. It should be noted that acetone gives much better effects than *n*-propylalcohol at *high* concentrations (which is to be expected because of the higher volatility and lower surface tension of acetone), but that at *low* concentrations the reverse

holds true (Fig. 6). This difference might be explained as follows. According to tentative calculations the heat consumed in the (rapid) evaporation of (part of) the organic component from the spray droplets is larger for acetone than for *n*-propylalcohol, at a given volume concentration. Consequently, the temperature of the spray droplet (which remains after the evaporation of organic liquid and which consists mainly of water) will be lower for acetone, and the further evaporation of water will thereby be suppressed. When the organic concentration is but moderate, the diameter of the droplet after evaporation of organic liquid will not be much diminished, so that this suppression of further evaporation will unfavourably influence the spray yield.

It is understandable that the gain in spray yield, and thus in metal emission, due to the added organic liquid, should depend on the properties of the sprayer used. In an earlier experiment we have found that the gain factor obtained with a given organic concentration is larger for a "bad" sprayer (having a low spray yield) than for a "good" one[10]. A qualitative explanation of this result has been given.

5. Conclusion

It may be concluded from the foregoing that the gain in metal emission obtained by adding acetone or alcohols to the solution under analysis cannot, in general, be related simply to only *one* specific property of the organic-water mixture. On the contrary, the gain factor obtained may depend in a rather complicated and subtle way on the combined action of many factors, such as surface tension lowering, change in viscosity, volatility, heat of evaporation and the associated cooling of the spray droplets, heat of combustion, heat capacity of combustion products, etc. The influence of these factors may depend again on the design of the sprayer and on the gas/air ratio in the combustible mixture. Secondary importance should still be ascribed to the height used for measurement in the flame.

In our experiments the effect on flame temperature was small when compared to the effect on the sprayer performance. With direct-sprayers a different result might be found.

Acknowledgement

The authors wish to thank Mr. *Tj. Hollander* for his advice concerning the apparatus, and Mrs. *Sonia Avni* for her aid in the preparation of this paper.

Summary

The influence of acetone, methanol and *n*-propylalcohol, in various concentrations, on the Na-emission and the temperature in an air-acetylene

flame has been investigated at various gas/air ratios and at various heights in the flame. A sprayer with spray-chamber and a Meker burner have been used. The experiments indicate that the gain in Na-emission upon adding organics to the analyzed solution cannot be related simply to a single property of the organic-water mixture only. The experiments on the flame temperature, measured by line-reversal, show that spraying organic liquids into the flame may result in an increase or a decrease of flame temperature, according as the gas-air mixture is lean or rich. The effect of these organic liquids on the flame temperature and so on the excitation of Na appears to be small when compared to their effect on the spray-yield. The measured temperature effect appears to agree with quantitative calculations.

Zusammenfassung

Der Einfluß verschiedener Konzentrationen von Aceton, Methanol und n-Propylalkohol auf die Na-Emission und Temperatur einer Acetylen-Luftflamme wurde untersucht, wobei sowohl die Höhe der Meßstelle in der Flamme wie auch das Gas/Luft-Mischungsverhältnis variiert wurden. Ein Indirektzerstäuber und Mekerbrenner wurden dabei benutzt. Die Zunahme der Na-Emission hängt nicht in einfacher Weise von nur einer einzigen Eigenschaft des Lösungsmittels ab. Die Messungen der Flammentemperatur wurden mit Hilfe der Linienumkehrmethode durchgeführt und zeigten, daß bei Zugabe der organischen Substanzen eine Erhöhung oder eine Erniedrigung der Temperatur auftreten kann, je nachdem, wie gerade das Gas/Luft-Mischungsverhältnis eingestellt wird. Der Einfluß der organischen Lösungsmittel auf die Flammentemperatur und dadurch auf die Anregung der Na-Atome ist gering im Vergleich mit deren Effekt auf die Zerstäuberwirkung. Die gemessene Temperaturbeeinflussung stimmt mit dem berechneten Wert überein.

Résumé

En changeant les mélanges d'acétylène/air et l'hauteur de la région mesurée dans la flamme, on a étudié l'influence des différentes concentrations d'acétone, méthanol et n-propylalcool sur la température de la flamme et sur l'émission du Na. Un pulvérisateur indirect et un brûleur de Meker ont été utilisés. Les expériences montrent que l'accroissement de l'émission du Na, causé par la substance organique, n'est pas liée simplement à une seule propriété de la mélange organo-aqueuse. En mesurants la température de la flamme par la méthode d'inversement de raye nous avons montré que l'addition de substance organique donne aussi un accroissement, qu'un abaissement de la température, selon que la mélange gaz/air est faible ou riche. L'effet de la substance organique sur la température (et par la sur l'excitation du Na) se montre plus faible que l'effet sur le rendement du pulvérisateur. L'effet sur la température mesuré est en concordance avec l'effet calculé.

Literature

[1] *G. W. Curtis, H. E. Knauer,* and *L. E. Hunter,* A. S. T. M. Symposium on Flame Photometry, Techn. Publ. **116**, 67 (1951).

[2] *J. Smit, C. Th. J. Alkemade,* and *J. C. M. Verschure,* Biochim. Biophys. Acta **6**, 508 (1951).
[3] *G. R. Kingsley* and *R. R. Schaffert,* Science **116**, 359 (1952).
[4] *R. D. Caton* and *R. W. Bremner,* Analyt. Chemistry **26**, 805 (1954).
[5] *R. E. Bernstein,* South African J. Med. Sci. **20**, 57 (1955).
[6] *E. Pungor, A. J. Hegedüs, I. Konkoly Thege,* and *E. É. Zapp,* Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 1247.
[7] *D. Exley* and *D. Sproat,* J. Sci. Instruments **35**, 202 (1958).
[8] *D. D. Vukanovíc,* Bull. instit. nucl. sci., Belgrad **8**, 43 (1958).
[9] *J. Perman,* Colloquium Spectroscopicum Internationale VIII., Luzern, 1959.
[10] *C. Th. J. Alkemade,* Thesis, Utrecht 1954.
[11] *C. Th. J. Alkemade,* Colloquium Spectroscopicum Internationale VIII., Luzern, 1959.
[12] Handbook of Chemistry and Physics, 1953.
[13] *E. Justi,* Spezifische Wärme, Enthalpie, Entropie und Dissoziation technischer Gase. Berlin: J. Springer. 1938.
[14] *A. F. Gaydon* and *H. G. Wolfhard,* Flames. London: Chapman & Hall. 1953.
[15] *H. Zettler,* Thesis, Frankfurt a. M. 1953.

Aus dem Laboratorium für mikroanalytische Chemie, École de Chimie, Universität Genf

Über eine einfache Ausführung des Schöniger-Kolbens

(Kurze Mitteilung)

Von

Kurt Eder

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 30. Dezember 1959)

Vor kurzem berichtete *Merz*[1] über die Bestimmung von Phosphor und Arsen nach dem Kolbenverfahren von *Schöniger*[2]. Da sich der Platinhalter hierbei als weniger geeignet erwies, hat *Merz* diesen durch einen Halter aus Quarz ersetzt, wobei der Schliffstopfen ebenfalls aus Quarz gefertigt sein muß.

Ich habe schon vor längerer Zeit Versuche mit einem Halter aus Pyrexglas gemacht, der sich inzwischen bestens bewährt hat. An den Glasstopfen aus Pyrexglas ist ein etwa 2 mm starker Glasstab angeschmolzen, der, wie die Abb. 1 zeigt, zu einem Ring von etwa 10 mm Durchmesser gebogen ist. Dadurch erreicht man eine Federwirkung des aufwärts gebogenen Teiles. Man kann nun das Filterpapier in die Glasfeder einklemmen oder aber auch in leicht eingerollter Form durch den Glasring stecken. Hierbei achte man darauf, daß der Teil des Papieres

mit der Substanz sich etwas entfernt vom Glashalter befindet. Wenn der Querschnitt des gefalteten Papieres etwas größer ist als der Durchmesser der Glasöse, hält es genügend fest. Es empfiehlt sich, die Glasöse nach der Seite etwas abzubiegen, so daß das Papier unter einem Winkel von etwa 45° festgeklemmt werden kann, wodurch die Einführung in den Kolben erleichtert wird.

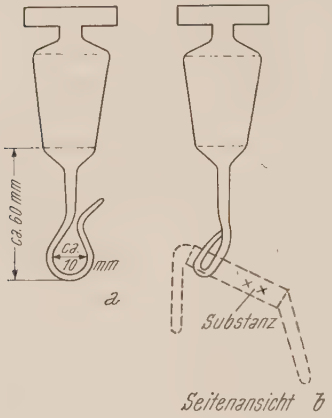


Abb. 1

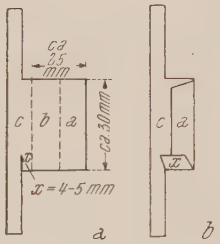


Abb. 2

An der Form des Filterpapieres wurde eine kleine Abänderung vorgenommen, die Substanzverlust verhindern soll (Abb. 2*a* und *b*). An der mit *x* bezeichneten Stelle in der Abb. 2*a* wird etwa 4 bis 5 mm tief eingeschnitten. Nachdem das Rechteck *a* umgefaltet ist, wird der untere Teil auf die Länge des Einschnittes *x* nach oben (oder unten) gefaltet, so daß eine Art Tasche entsteht. Diese wird am unteren verschlossenen Ende in eine Klemmvorrichtung schräg eingespannt. Dann biegt man die durch *a* und *x* gebildete Tasche etwas auf, so daß eine Öffnung entsteht, in die man die Substanz aus einem Wägeröhrchen gibt. Nun wird *a* zugedrückt, *c* ebenfalls gefaltet und das Papier entweder in den Glashalter eingeklemmt oder in die Öse geschoben. Wenn man das Papier mit zwei Zündstreifen versieht und diese nacheinander anzündet, so kann man eine vollständige Verbrennung ohne Bildung von Kohleteilchen erzielen.

Man füllt den Kolben durch Verdrängen von Wasser. Dazu wird der Kolben etwa 2 cm bis zum oberen Rand mit dest. Wasser gefüllt und mit einem Aufsatz versehen, der aus einem einwandfreien, doppelt durchbohrten Gummistopfen besteht, durch den zwei Glasröhren führen: eine bis knapp unter den Stopfen, die andere bis fast auf den Boden. Man drückt nun das Wasser mit Sauerstoff aus dem Kolben, wobei je nach Stellung des Auslaufrohres 5 bis 10 ml dest. Wasser im Kolben zurückbleiben. Nach Entfernung des Aufsatzes wird der Kolben mit einem Uhrglas bedeckt und die notwendigen Reagenzien unter Be-

rücksichtigung des im Kolben verbliebenen Wassers rasch zugegeben. Dann werden die beiden Zündstreifen angezündet, das Uhrglas entfernt und der Glasstopfen rasch eingesetzt und festgehalten. Die Aufarbeitung der Reaktionslösung erfolgt wie üblich

Literatur

[1] *W. Merz*, Mikrochim. Acta [Wien] **1959**, 640.
[2] *W. Schöniger*, Mikrochim. Acta [Wien] **1955**, 124; **1956**, 869.

Spectrophotometrical Stability of Metal Oxinates on Filter Paper

(Short communication)

By

A. Lacourt* and **P. Heyndryckx**

(Received February 16, 1960)

We have recommended direct spectrophotometric measurements of spots on paper as an easy means of determining minute amounts of inorganic elements with great accuracy and reproducibility[1]. Quantities as low as 0.03 μg of cobalt or copper, or 0.02 μg of zinc have been determined within 30 minutes of spraying the spot on the filter paper with the reagent used to produce the colour for measurement.

For six elements (cobalt, copper, zinc, lead, barium and cadmium) we have pointed out that when the spraying reagent is acetic acid-hydroxyquinoline dissolved in acetone (150 mg oxine, 0.5 ml of conc. acetic acid per 100 ml of acetone), standardised conditions can be recommended which are alike for all of these elements and lead to the possibility of their determination. Recently the test has been successfully extended to the determination of strontium and calcium.

All these hydroxyquinolates, which in daylight are so much alike, differ under U. V. light on paper, and fluoresce more or less according to the individual element; whereas the reagent itself does not fluoresce, and consequently does not interfere in the measurement of the hydroxyquinolates themselves.

Maximum absorption occurs for all these hydroxyquinolates at 360 nm, and measurements are made using a hydrogen lamp, a blue phototube, and a slit 0.98 mm wide on the Beckman spectrophotometer. The procedure is very simple. The spot on paper or the spotted solution of the element to be determined is dried at 40° after being sprayed. It is then introduced into the cell containing redistilled water and a

* Brussels University.

calibrated spacer made of transparent glass designed to keep the strip of paper flat in front of the cell window. Estimation is carried out immediately on a blank, on a reference spot, and on the unknown spot.

The time necessary to carry out several of these determinations, including all manipulations, is less than 30 minutes.

As the stabilities of hydroxyquinolates are known to be affected by different factors, we repeated determinations on the same paper strips after 15, 30, 45 and 60 minutes – this time being counted from the end of the spraying to the completion of the measurements. Variations in percentage of optical density units have been calculated on nine different experiments (strips) in each instance, and are collated in the following table to show the stability of these complexes in the conditions used.

Table I. Stability of hydroxyquinolates with the time

Expressed in % of optical density units

Element converted to hydroxyquinolate		Variation in % of optical density units (time in minutes between the end of spraying and the end of measurements)				Mean in O. D. U. for individual determinations
name	quantity μg	15′	30′	45′	60′	
Cobalt	0.5	0.03	0.03	0.03	0.14	0.241
Copper	0.5	0.02	0.02	0.02	0.20	0.247
Zinc	0.5	0.02	0.02	0.02	0.02	0.380
Cadmium...	3.0	0.09	0.08	0.11	0.11	0.080
Lead.....	0.1	0.17	0.22	0.22	0.26	0.035
Lead.....	3.0	0.10	0.08	0.15	0.08	0.075
Barium	0.1	0.08	0.08	0.07	0.07	0.086
Barium	3.0	0.04	0.05	0.04	0.05	0.164

Except for lead, reproducibility is very good even 45 minutes after spraying. In the conditions used, these hydroxyquinolates can be regarded as very stable over a period appreciably longer than the time necessary for the determinations. They can therefore be recommended for quantitative microanalytical application to solutions or to chromatographic spots on paper.

Literature

[1] *A. Lacourt* and *P. Heyndryckx*, Mikrochim. Acta [Wien] **1956**, 1622, 1685; Chem. Age **74**, 1225 (1956); **78**, 251 (1957); Proceedings of the Lisbon Congress on Analytical Chemistry 1957, Vol. I, p. 184.

Mitteilungen aus chemischen Gesellschaften

The Society for Analytical Chemistry

Ordinary Meeting

An Ordinary Meeting of the Midlands Section of the Society for Analytical Chemistry was held at 7 p. m. on Thursday, December 17th, 1959, at the Nottingham and District Technical College, Burton Street, Nottingham. The Chairman of the Section, *Dr. S. H. Jenkins*, F. R. I. C., F. Inst. S. P., presided.

A discussion on „Kjeldahl Nitrogen Determinations" was opened by *R. A. Savidge*, A. R. I. C., (Boots Pure Drug Co. Ltd.) and *H. C. Wilkinson*, M. Sc., F. R. I. C. (British Coke Research Association).

A short review was given of the Kjeldahl method and of the modifications suggested by different workers. Compounds were considered according to their class and divided into three main groups. Methods most suitable for each group were recommended. Examples of analyses were given and the standard procedure of the B. P. were also discussed.

The development of the current British Standard methods for the determination of nitrogen in coal and coke was described. Reference was made to the unique difficulties associated with these materials and the methods devised to overcome them. Results were produced for determinations carried out on a variety of coals and cokes and it was demonstrated that the Kjeldahl method could be applied to the determination of nitrogen in these materials.

Ordinary Meeting

An Ordinary Meeting of the Scottish Section of the Society for Analytical Chemistry was held at 7.15 p. m. on Friday, January 8th, 1960, at the Royal Society of Edinburgh, 22 George Street, Edinburgh, 2. The Chair was taken by the Chairman of the Section, Mr. *A. N. Harrow*, A. H.-W. C., F. R. I. C.

The subject of the meeting was "Infra-red Spectroscopy" and the following papers were presented and discussed:

"Applications of Infra-red Spectroscopy", by *L. J. Bellamy*, B. Sc., Ph. D. (Ministry of Aviation, Explosives Research and Development Establishement, Waltham Abbey, Essex).

The lecture covered a broad review of recent applications of I. R. Spectroscopy in organic and biological chemistry. The techniques for the recognition of the presence of structural groups have recently been improved in several ways. There is now a better understanding of the factors which are responsible for group frequency shifts and of the conditions under which they may be

considered reliable, whilst intensity work and studies on solvent behaviour have also improved the utility of the method.

In the broader field of chemistry, infra-red has been found to be a valuable tool for Stereochemical Studies and for the investigation of steric hindrance or association effects. Studies in specialised fields such as in the sterols or in the chemistry of bacteria are opening up new fields in which infra-red spectroscopy is likely to give results of great biological importance.

"An Application of G. L. C.–Infra-red Spectroscopy Technique", by *D. M. W. Anderson*, B. Sc., Ph. D., A. R. I. C. (Department of Chemistry, Edinburgh University, Edinburgh, 9).

10^{-4}–10^{-8} mole of vapours, or liquids having low or medium boiling points, can be determined to within $\pm$ 1% using quantitative infra-red techniques. Apparatus developed for the application of this technique to the identification of G. L. C. fractions, and to the investigation of sources of error in micro-analytical procedures was shown. Results obtained for the rapid simultaneous determination of mixed alkoxyl groups, e. g. methoxyl/ethoxyl, *n*-propyl/*iso*-propyl, was discussed.

Annual General Meeting of the Western Section

The Fifth Annual General Meeting of the Western Section of the Society for Analytical Chemistry was held at 5.45 p. m. on Friday, January 8th, 1960, in Cabot House, College of Technology, Ashley Down, Bristol. Mr. *S. Dixon*, M. Sc., F. R. I. C., Chairman of the Section, was in the chair.

The following Officers were elected for the forthcoming year:

Chairman: Dr. *G. V. James*, M. B. E., M. Sc., F. R. I. C.

Vice-Chairman: Dr. *F. H. Pollard.*

Hon. Secretary and Treasurer: Dr. *T. G. Morris*, B. Sc., A. R. C. S., D. I. C., Brockleigh, Clevedon Avenue, Sully, Glamorgan.

The Annual General Meeting was followed by a Joint Meeting with the Bristol and District Section of the Royal Institute of Chemistry at which the Chair was taken by the President of the S. A. C., Mr. *R. C. Chirnside*, F. R. I. C. The following paper was presented and discussed: "Radiochemical Analysis", by *J. N. Andrews*, B. Sc., Ph. D., D. I. C., A. R. I. C.

Joint Meeting

A Joint Meeting of the Midlands Section and the Microchemistry Group of the Society for Analytical Chemistry, was held at 6.30 p. m. on Tuesday, January 12th, 1960, in the Mason Theatre, The University, Edmund Street, Birmingham, 3. The Chair was taken by the Vice-Chairman of the Micro-Chemistry Group, Mr. *C. Whalley*, B. Sc., F. R. I. C.

The following paper was presented and discussed:

"Micro Gas Analysis", by *G. J. Minkoff*, D. Sc., D. I. C. (Chemical Division, B. P. Research Centre, Sunbury-on-Thames).

The analysis of gases can be sub-divided in many ways depending on the scale of the operation. With micro analysis, there is an extra complication in that the gas to be estimated may either be present in a very small volume, or it may be a very minor constituent of a comparatively large sample. Thus, in static gas kinetic studies, and in oxidation reactions in which the conversion is small, the sample may consist of a very small volume containing

permanent gases in varying proportions. On the other hand, a problem often encountered is the detection of dangerous concentrations of gases under conditions which require reliability rather than accuracy. The presence of inflammable gases in quantities, although small, yet large enough to give rise to an explosive hazard, forms one category, and the detection of noxious gases another. Some chemical and classical methods which have been developed for these purposes were described.

Recent years have seen a rapid growth in modern techniques such as infra-red spectroscopy, mass spectroscopy and gas chromatography. Although in many cases it is not profitable to expend the large amounts of money required, it nevertheless often happens that these methods are available, and it is therefore advantageous to realise their potentialities. The rest of the lecture was devoted to discussing these, together with their limitations.

Annual General Meeting of the Scottish Section

The 25th Annual General Meeting of the Scottish Section of the Society for Analytical Chemistry was held at 1.45 p. m. on Friday, January 29th, 1960, at the Grosvenor Restaurant, 72 Gordon Street, Glasgow, C. 1. under the Chairmanship of Mr. *A. N. Harrow*, A. H.-W. C., F. R. I. C.

The following were elected Officers of the Section for the forthcoming year:

Chairman: Mr. *A. N. Harrow*, A. H.-W. C., F. R. I. C.

Vice-Chairman: Mr. *A. F. Williams*, B. Sc., F. R. I. C.

Hon. Secretary and Treasurer: Mr. *J. Brooks*, M. A., A. R. I. C., Nobel Division, Analytical Research Section, I. C. I. Ltd., Stevenston, Ayrshire.

The Annual General Meeting was followed by an Ordinary Meeting of the Section at which the following paper was presented and discussed:

"The Work of the Cereal Chemist: Some Aspects of New Techniques", by *D. W. Kent-Jones*, B. Sc., Ph. D., F. R. I. C. (Messrs. D. W. Kent-Jones & A. J. Amos, London, N. W. 10.

Annual General Meeting of the North of England Section

The Thirty-fifth Annual General Meeting of the North of England Section of the Society for Analytical Chemistry was held at 2.15 p. m. on Saturday, January 30th, 1960, at the "Nag's Head Hotel", Lloyd Street, Manchester. The Chairman of the Section, Dr. *J. R. Edisbury*, presided.

The following were elected Officers of the Section for the forthcoming year:

Chairman: Dr. *J. R. Edisbury.*

Vice-Chairman: Mr. *J. Markland.*

Hon. Secretary and Treasurer: Mr. *B. Hulme*, Ch. Goldrei, Foucard & Son Ltd., Brookfield Drive, Liverpool 9.

The Annual General Meeting was followed by an Ordinary Meeting of the Section at which the following paper was presented and discussed:

"Analytical Methods in Clinical Biochemistry", by *H. Varley*, M. Sc. F. R. I. C. (Manchester Royal Infirmary.)

Joint Meeting

A Joint meeting of the Society for Analytical Chemistry (organised by the Physical Methods Group) with the Oils and Fats Group of the Society

of Chemical Industry was held at 7 p. m. on Wednesday, February 3rd, 1960, in the Meeting Room of The Chemical Society, Burlington House, Piccadilly, London, W. 1. The Chair was taken by the President of the S. A. C., Mr. *R. C. Chirnside*, F. R. I. C.

The following paper was presented and discussed:

"Spectroscopic Investigations of Fats", by *D. Chapman*, M. Sc., Ph. D. (Unilever Ltd., Research Department, Port Sunlight, Cheshire).

Recent investigations of fats using infra-red and nuclear magnetic resonance spectroscopy were described. In particular the application of infrared spectroscopy to the identification of the type and configuration of unknown glycerides was discussed as well as its application to studies of polymorphism. The application of nuclear magnetic resonance spectroscopy to the determination of the liquid/solid content of fats, and the amount of molecular mobility occuring in the various polymorphic forms were also described.

Meeting of the Society

At the invitation of the Midlands Section the Society held a Symposium on "Food Analysis" at 2.30 p. m. on Thursday, February 18th, 1960, at the Council Chamber, Colmore Row, Birmingham. The Chair was taken by the President, Mr. *R. C. Chirnside*, F. R. I. C.

The following papers were presented and discussed:

"Some Analytical Problems in the Dairy Industry", by *K. A. Hyde*, B. Sc., F. R. I. C. (The Midland Counties Dairy Ltd., Corporation Street, Birmingham, 4.).

Some of the problems connected with the analysis of dairy products were described; the author did not attempt any detailed description of the topic which, he said, would fill a fair-sized library. The three main purposes for conducting analysis of dairy products were (1) for control purposes in processing or manufacture; (2) for gaining information on unknown materials (a) by Public Analysts to ensure that food and drugs regulations were being complied with and (b) by manufacturers who liked to keep themselves informed on what competitors were doing; and (3) for the solution of special research problems.

The main constituents determined in dairy products were water, fat, milk-solids-not-fat, other sugars and various miscellaneous constituents. Besides these determinations, there were problems of public health and the hygiene control of dairy products, specialised tests for control purposes and the important factor of making technical communications.

"Routine Control in the Brewery", by *W. A. Whitley*, M. I. Biol. (Truman, Hanbury, Buxton & Co. Ltd., Spitalfields, London, E. 1.).

Although Brewing is essentially a biological industry, there are many tests, both chemical and physical which can give the Brewer valuable information regarding his raw materials and the probable course of the various reactions taking place in the production of beer.

An attempt was made to give a brief description of the process, and the commonly employed methods of analysis involved at each stage. Since an increasingly large proportion of beer produced to-day is either bottled or canned, the question of shelf life becomes important, and any routine checks must give results quickly enough to allow adjustments to be made

at an early stage. Methods were given which have been found to be of valuable assistance to the production of a reasonably consistent beer in bottle or can.

"Control Tests in the Flour Milling Industry", by *J. Williams*, B. Sc., Ph. D., F. R. I. C. (Spillers Ltd., Station Road, Cambridge).

The main users of flour are the bread and biscuit bakeries and under present conditions both these industries call for flours of consistent and characteristic performance. Flour is made from wheats derived from different parts of the world, each with its own characteristics. The Flour Order stipulates a certain standard with respect to two vitamins and chalk. The problems involved are the production of a consistent product from varying raw material to suit these consuming industries.

Flour is mainly used in dough form and instruments are available for measuring the rheological properties of flour dough. Such information used in selecting the combination of wheats to be used and the suitability of the finished flour. Methods are also available for examining the enzymic activity of flour.

The number of tests which can be employed during productions is limited; checks on the uniformity of mill performance involve measurements of flour colour and correctness of additions of nutrients, etc. These are supplemented by functional (test baking), and rheological tests and more precise analytical tests. An appreciation of the sources of error and variation in many of the methods employed is essential.

"Quality Control Analysis of Pre-packed Foods", by *G. Walley*, B. Sc., F. R. I. C. (Food Research Department, Unilever Ltd., Colworth House, Sharnbrook, Bedford).

Physical and chemical methods of analyses of some pre-packed foods were described with special reference to vegetables, meat, fish and fruit. Much of the quality assessment of both raw material and final product is made by experts who judge on colour, appearance, taste, etc., but much work is being carried out on objective physical and chemical tests to replace or support these subjective tests. Some examples were discussed.

Annual General Meeting of the Microchemistry Group

The Sixteenth Annual General Meeting of the Microchemistry Group of the Society for Analytical Chemistry was held at 6 p. m. on Friday, February 19th, 1960, in the Postgraduate Medical School, Ducane Road, London, W. 12. The chair was taken by the Chairman of the Group, Mr. *F. Holmes*, B. Sc., A. R. I. C.

The following were elected Officers of the Group for the forthcoming year:

Chairman: Mr. *F. Holmes.*

Vice-Chairman: Mr. *C. Whalley.*

Honorary Secretary: Mr. *D. W. Wilson*, Sir John Cass College, Jewry Street, Aldgate, London, E. C. 3.

Honorary Treasurer: Mr. *G. Ingram.*

The Annual General Meeting was followed by a Joint Meeting with the Biological Methods Group of the Society, at which the following papers were presented and discussed:

"Microanalysis in Clinical Biochemistry", by Professor *E. J. King.*

"Completely Automatic Methods in Microanalysis", by Dr. *I. D. P. Wootton.*

"Automatic Titration Apparatus", by Dr. *Ruth Haslam* and Dr. *I. D. P. Wootton.*

"Flame Photometric Analysis of Divalent Cations in Biological Materials", by Dr. *Iain MacIntyre.*

"Optical Rotatory Dispersion", by Dr. *W. Klyne.*

"Spectrofluorimetric Determination of Alkaline Phosphatase in Micro Quantities of Serum", by Mr. *D. W. Moss.*

Joint Meeting

A Joint Meeting of the Midlands Section of the Society for Analytical Chemistry with the Birmingham and Midlands Section of the Royal Institute of Chemistry was held at 7 p. m. on Wednesday, February 24th, 1960, in the Department of Chemistry, The University, Edgbaston, Birmingham, 15.

The following paper was presented and discussed:

"Some Analytical Aspects of Reactions in Certain Non-Aqueous Solutions", by Professor *V. Gutmann* (Technische Hochschule, Vienna).

The solvent properties of various anhydrous halides and oxyhalides were discussed and the behaviour of numerous substances, namely chlorides in anhydrous phosphorus oxychloride described. Ionic reactions can be followed by conductimetric and potentiometric methods. In addition to that, fairly sharp colour changes are observed at the equivalence point in some cases. Colour indicators may also be used.

Reactions in acetic anhydride, ethylene diamine and dimethylsulphoxide were described and the results of polarographic work in these solvents presented. Alkali-ions, magnesium or calcium may be estimated in ethylene diamine, while acetic anhydride appears to be a suitable solvent for the polarographic determination of thallium(I) in the presence of thallium(III). Possibilities for the determination of oxygen, which gives one step in this solvent, as well as of small amounts of water, were mentioned. Numerous ions give good polarographic curves in dimethylsulphoxide as a solvent, in which even silicon gives a reproducible wave.

Ordinary Meeting of the Scottish Section

An Ordinary Meeting of the Scottish Section of the Society for Analytical Chemistry was held 7.15 p. m. on Friday, February 26th, 1960, at the Central Hotel, Glasgow, C. 1. The Chair was taken by the Chairman of the Section, Mr. *A. N. Harrow*, A. H.-W. C., F. R. I. C.

The following papers were presented and discussed:

"Analytical Methods in the Hygienic Control of Industrial Atmospheres", by *J. C. Gage*, B. Sc., Ph. D., F. R. I. C. (Imperial Chemical Industries Ltd., Industrial Hygiene Research Laboratories, The Frythe, Welwyn, Herts).

The control of disease arising from the contamination of industrial atmospheres requires regular analytical measurements to be made, these to be assessed in the light of the known toxicological properties of the contaminant present. The methods by which the threshold limits, on maximal allowable concentrations, are arrived at were discussed, and the influence which they have on the design of analytical methods was considered.

The desirable features of analytical methods for the determination of toxic substances in air were discussed, and particular attention was given

to methods for the extraction of the substance from the air sample, and to procedures for checking the methods on known test atmospheres.

"Analytical Problems in the Isolation and Measurement of Traces of Radioactivity in Foods", by Professor *J. Hawthorn*, B. Sc., Ph. D., A. R. C. S. T., F. R. I. C. (Head of Department of Food Science, The Royal College of Science and Technology, 1 Horselethill Road, Glasgow, W. 2.).

Many foodstuffs contain naturally-occurring radioactive material and partly as a result of this, analytical methods for the determination of traces of contaminants are time-consuming and tedious. While other radioactive materials are found as trace contaminants of foodstuffs, the isolation, identification and measurement of the isotopes of strontium have received the greatest attention. The main part of the lecture was concerned with the concomitant problems. The lecture was illustrated by demonstrations of man-made radioactivity extracted from biological materials of Scottish origin.

Société de Chimie Industrielle

Groupe de la Chimie Analytique

Séance du Jeudi 14 Janvier 1960

La séance est ouverte à 17 h 35, sous la présidence de Monsieur *Clément Duval*, président du Groupe de la Chimie Analytique, qui présente ses vœux de bonne année aux membres du groupe.

Le prix de Chimie Analytique reste fixé pour cette année à 500 N. F.

L'épée d'académicien sera remise à Monsieur *Jean Lecomte* le 30 Avril 1960 dans les salons de la Sorbonne.

Devant une nombreuse assistance, Monsieur *Fauconnier*, Ingénieur Chimiste en Chef de l'Administration des Monnaies, fait une mise au point sur les «*Essais d'Or et d'Argent*».

1° Analyse de l'argent.

Rappel historique: la méthode par voie sèche (coupellation) présentait de nombreux inconvénients provenant des pertes. La méthode de Gay-Lussac, par voie humide, fut imposée par une ordonnance royale de Charles X. C'est un mode de *contrôle* précis supposant le titre approximatif de l'alliage connu, valable pour les dosages en grande série. La prise d'essai contenant de préférence un peu plus d'un gramme d'argent fin subit une attaque nitrique. A l'aide d'une solution de chlorure de sodium de titre exactement connu, on précipite un gramme d'argent sous forme de chlorure. On détermine l'excédent d'argent à l'aide d'une solution de chlorure de sodium dix fois moins concentrée que la précédente. Des tables de Gay-Lussac donnent le titre de l'alliage. La récupération du métal se fait par électrolyse.

2° Analyse de l'or.

Principe: éliminer tous les autres métaux de l'alliage et laisser l'or inattaqué. Cette dissolution sélective réussit en ajoutant un poids d'argent pur trois fois supérieur à celui de l'or contenu dans la prise d'essai et en attaquant par l'acide nitrique. Précision: 1 à 2 dix millièmes. La récupération de l'or contenu dans les différents déchets est facile à la condition de connaître le titre exact des cendres.

La séance se poursuit avec l'exposé de Madame *Guedon-Debras*, Ingénieur de recherches au laboratoire de Chimie-Physique de la Société Française de Céramique, sur le «*Dosage direct de l'alumine dans les silicates par spectro-*

photométrie de flamme». Ce dosage important et délicat a réussi en tirant partie de l'effet de l'oxine sur l'aluminium. L'émission de la bande 484 nm est accrue par la présence d'oxine. Des étalons encadrent les teneurs en alumine et sont additionnés de quantités équivalentes d'oxine. La correction de fond continu se fait par une seconde mesure à 500 nm. Conclusion: méthode rapide, précise, exigeant un minimum de solution (5 à 10 ml).

La troisième partie de la séance est relative à l'*exposé sur les voyages à Prague, Varsovie, Budapest, Moscou et Léningrad* de Monsieur *Voinovitch*, chef des Laboratoires de Chimie-Physique de la Société Française de Céramique. Ce dernier remercie les organismes syndicaux, la direction de la Société Française de Céramique, les ambassades et les attachés culturels de ces ambassades, les organisateurs de ces congrès et tous ceux qui lui ont facilité cet intéressant voyage.

A Prague, 3 sections de chimie analytique: organique, pharmaceutique, minérale; 240 conférences. Visite de l'Institut de Polarographie (Professeur *Heyrovský*).

A Varsovie, 250 conférences dans le domaine de la Chimie Analytique révélant un grand dynamisme.

A Lucerne, congrès de spectrochimie.

A Budapest, congrès de matériaux de construction, communications touchant à la technologie. Visites de laboratoires très bien agencés.

A Moscou, visite de l'Institut de Géochimie et de Chimie Analytique, des laboratoires du Professeur *Alimarin*. Compte rendu sur la formation des étudiants et des chercheurs en U. R. S. S.

A Léningrad, visite de l'Université d'État et de l'Institut Pavloff.

De belles projections illustrent l'exposé.

La séance est levée à 19 h 40.

Séance du Jeudi 11 Février 1960

M. *Clément Duval*, président du Groupe de la Chimie Analytique, ouvre la séance à 17 h 40.

M. *Michael Lederer*, maître de recherches au C. N. R. S., parle de «*L'application de la chromatographie et de l'électrophorèse sur papier dans la chimie du rhodium-III en solution*». Les résultats exposés concernent la valence trois du rhodium, la plus stable en solution aqueuse et acide. En milieu aqueux et suivant la concentration en acide chlorhydrique, on peut avoir divers composés aquochlorés en équilibre: $(RhCl_3)_n$, $RhCl_6^{3-}$, $Rh(H_2O)Cl_5^{2-}$, $Rh(H_2O)_2Cl_4^-$, $RhCl_2(H_2O)_3^0$, $Rh(H_2O)_4Cl^+$, $Rh(H_2O)_5Cl^{2+}$, $Rh(H_2O)_6^{3+}$. Le rhodium maintient toujours une coordinence de six. A cause de l'extrême lenteur des réactions on a toujours des mélanges de plusieurs espèces ioniques, mises en évidence par les expériences d'électrophorèse. Une colonne anionique ne suffit pas pour séparer les formes anioniques et cationiques. Une ébullition préalable est nécessaire. La chromatographie sur papier reste valable pour séparer platine et palladium (R_f: 0,70 et 0,60) du rhodium qui migre lentement (valeurs du R_f suivant l'état de complexation: 0,11, 0,16, 0,21). M. *M. Lederer* conclut en insistant sur la grande stabilité des complexes du rhodium et sur le fait qu'on ne peut jamais dire si une solution va migrer cationiquement ou anioniquement.

M. *Clément Duval*, directeur du laboratoire de recherches micro-analytiques à l'E. N. S. C. P., fait ensuite un rapport d'activité sur les *travaux publiés au laboratoire de recherches micro-analytiques au cours de l'année 1959*.

Il parle d'abord d'une série de douze substances étalons étudiées avec la thermobalance (avec Melle *C. Wadier*), de la thermogravimétrie des précipités d'iridium (avec *P. Champ* et *P. Fauconnier*), des précipités de hafnium (avec *A. Dautel*) puis de l'inexistence du chlorure de formyle dans le mélange CO + HCl, de l'étude par absorption infrarouge de la structure de trois sortes de cristaux mixtes donnés entre le sulfate de cuivre et le sulfate de zinc (avec *J. Lecomte*), de l'étude des dérivés fluorés complexes contenant l'ion MF_4 et qui sont tétraédriques (avec *J. Lecompte* et *C. Wadier*), de l'hydratation et de la deutération du sulfate de cuivre anhydre (avec *J. Lecomte*).

Après un rappel des livres publiés en librairie il rapporte les recherches exécutées sous sa direction par des élèves: Mlle *C. Rocchiccioli* sur la structure des bromates anhydres et hydratés, de Mme *M. Viltange* sur les réactions à l'état solide entre le peroxyde de sodium et les oxydes métalliques, enfin de Mme *T. Dupuis* sur une étude des chromates et la découverte d'un trihydrate de chromate de sodium ainsi qu'une étude par absorption infrarouge des complexes aquofluorés et aquochlorés.

La séance est levée à 19 h.

Buchbesprechungen

Handbuch der Histochemie. Herausgegeben von *W. Graumann* und *K. Neumann*. Band III: Nucleoproteide. 2. Teil. Mit 119 z. T. farb. Abb. u. 14 Tab., XII, 324 S. Stuttgart: G. Fischer 1959. In Leinen geb. DM 75,—. (Bei Verpflichtung zur Abnahme des Gesamtwerkes DM 68,—.)

Der vorliegende Band erfüllt restlos alle hochgespannten Erwartungen, die an das Handbuch für Histochemie nach dem Erscheinen des ersten Bandes geknüpft worden sind. Wiederum zeichnen sich die aus der Feder maßgebender Fachleute stammenden und die Materie restlos umfassenden Beiträge durch Klarheit und Übersichtlichkeit aus. Jeder einzelne Artikel ist mit ganz ausgezeichneten Abbildungen ergänzt, die von hohem didaktischem Wert sind.

Zunächst bringt *J. Brachet*, der, unabhängig von *Caspersson*, auf Grund histochemischer Untersuchungen erstmals auf die Bedeutung der Ribonukleinsäure für die Proteinsynthese in der Zelle hingewiesen hat, eine Übersicht über die biochemischen Mechanismen der Eiweißbildung. In einem weiteren Beitrag versteht es der gleiche Autor in wirklich vollendeter Weise, die Bedeutung der Ribonukleinsäure für Befruchtung, Furchung, Segmentation und Neuralinduktion sowie die Verteilung der RNS im Verlaufe der Entwicklung des Embryos aufzuzeigen. Die von *K. Hindrichsen* besorgte Übertragung der beiden Beiträge in die deutsche Sprache läßt an keiner Stelle den Eindruck einer Übersetzung aus dem Französischen aufkommen.

Wohl die umfassendste Darstellung, die bisher über die Verteilung der Ribonukleinsäure in den verschiedenen Geweben und Organen von Vertebraten geschrieben worden ist, stammt von *C. Vendrely* und *R. Vendrely*. Ein sorgfältig ausgewähltes Bildmaterial und das bis in die jüngste Zeit berücksichtigte Schrifttum (300 Literaturangaben) lassen den Beitrag besonders wertvoll erscheinen. Dieser Artikel erlaubt ein rasches Einarbeiten in eine nur mehr schwer übersehbare Materie und bietet eine Fülle von Anregungen.

Sind die Beiträge von *J. Brachet* und *C.* und *R. Vendrely* vor allem für den Mediziner, Biologen und Biochemiker wertvoll, so findet sich in dem Beitrag von *M. S. Burstone* „Histochemical Methods for Protein Detection" eine Reihe von Hinweisen für den Analytiker, zumal es der Autor in ausgezeichneter Weise versteht, die theoretischen Grundlagen und die Problematik der einzelnen histochemischen Proteinbestimmungsverfahren in anschaulicher Form darzustellen. In einem eigenen Abschnitt werden außerdem spezielle Angaben für die praktische Durchführung dieser Methoden gegeben.

Die Ausstattung des ganzen Bandes und die Wiedergabe der Abbildungen sind hervorragend. *W. Stöckl*-Wien

Monographs on the Radiochemistry of Elements

Durch United States National Academy of Sciences und National Research Council wird eine Sammlung von Monographien über die Radiochemie der Elemente herausgegeben. Ungefähr fünfzig Bändchen sollen während des nächsten Halbjahres erscheinen und jedes wird ein Element oder eine Gruppe nahe verwandter Elemente so behandeln, daß die von Forschungsarbeitern auf den Gebieten der Radiochemie, Geochemie, Kernphysik, Medizin, Biochemie usw. benötigte Auskunft über neueste Verfahren und Befunde in gedrängter Form verfügbar wird. Es ist geplant, die einzelnen Bände in geeigneten Zeiträumen umzuarbeiten, und die Leser werden gebeten, die Autoren hierbei durch Hinweis auf veröffentlichte und unveröffentlichte Untersuchungen zu unterstützen. Die Herstellung durch photographische Wiedergabe maschingeschriebener Seiten (rechter Rand nicht adjustiert) soll die häufige Neuauflage vereinfachen. Die Sammlung und einzelne Bände, in halbsteifen Papierdeckeln gebunden, können von „The Office of Technical Services — Department of Commerce — Washington 25, D. C. — USA." bestellt werden. Der Preis wird in diesem Bericht und folgenden Berichten für jeden Band angegeben.

NAS-NS-3001, *The Radiochemistry of Cadmium*, 57 Seiten, $ 0,75. Autor: *J. R. DeVoe*, The University of Michigan, Ann Arbor, Michigan.

NAS-NS-3002, *The Radiochemistry of Arsenic*, 27 Seiten, $ 0,50. Autor: *H. C. Beard*, Florida State University, Tallahassee, Florida.

NAS-NS-3003, *The Radiochemistry of Francium*, 34 Seiten, $ 0,50. Autor: *E. K. Hyde*, Lawrence Radiation Laboratory, University of California, Berkeley, California.

Jedes Heft beginnt mit einer Übersicht des analytischen und chemischen Verhaltens, wobei hauptsächlich jene Dinge behandelt werden, die für den Radiochemiker von besonderem Interesse sind. Jedes Heft schließt mit einer Sammlung von Arbeitsvorschriften, die in allen Einzelheiten beschrieben sind, aber die technische Beherrschung der Arbeitsverfahren voraussetzen. Die Art der besprochenen Methoden wechselt von Element zu Element entsprechend den im Vordergrund stehenden Problemen. Die ersten drei Hefte behandeln Trennung, Isolierung, Reindarstellung, Darstellung, Bestimmung von Submikrogramm-Mengen und Spurensuche.

A. A. Benedetti-Pichler-New York

Herausgeber, Eigentümer und Verleger: Springer-Verlag in Wien, I., Mölkerbastei 5. — Für den Inhalt verantwortlich: Prof. Dr. *Michael Karl Zacherl*, Wien, XIX., Chimanistraße 21
Druck: Manzsche Buchdruckerei, Wien, IX., Lustkandlgasse 52